

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of :

Luc NOUGIER et al.

Serial No. : Unassigned

Filed : January 23, 2004

For : NEW PARTIAL OXIDATION REACTOR

22390 U.S. PTO  
10/762238



**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s),  
benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE
FRANCE	0300751	January 23, 2003

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,

I. William Millen, Reg. No. 19,544  
Attorney for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO  
& BRANIGAN, P.C.  
Arlington Courthouse Plaza 1  
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400  
Arlington, Virginia 22201  
Telephone: (703) 243-6333  
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: PET-2115

Date: January 23, 2004  
K:\PET\2115\Submission of Priority Documents.doc

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



101 177 384 4

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 08 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa

N° 11354\*02

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 010801

REMISSION DES PIÈCES		Réserve à l'INPI
DATE	23 JAN. 2003	
LEU	0300751	
N° D'ENREGISTREMENT	NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE		
PAR L'INPI		
Vos références pour ce dossier ( facultatif ) PC/CS		
Confirmation d'un dépôt par télécopie		
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b> <input checked="" type="checkbox"/> Demande de brevet <input type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/> Demande divisionnaire <i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> <input type="checkbox"/> Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> <input type="checkbox"/> N° Date		
<b>3 TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) NOUVEAU REACTEUR D'OXYDATION PARTIELLE		
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b> <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »		
<b>5 DEMANDEUR</b> (Cochez l'une des 2 cases) <input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique Nom ou dénomination sociale INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Prénoms Forme juridique Organisme Professionnel N° SIREN Code APE-NAF 1 et 4 avenue Bois Préau Domicile ou siège Rue Code postal et ville 92852 Rueil-Malmaison cedex Pays France Nationalité Française N° de téléphone ( facultatif ) 01 47 52 62 72 N° de télécopie ( facultatif ) 01 47 52 70 03 Adresse électronique ( facultatif )		
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »		

Remplir impérativement la 2<sup>me</sup> page

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

### REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES	Réserve à l'INPI
DATE	6 JAN. 2003
LIEU	90
N° D'ENREGISTREMENT	0300751
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 @ W / 010801

<b>6 MANDATAIRE</b> (si il y a lieu)		
Nom		
Prénom		
Cabinet ou Société		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	1 1 1 1 1
	Pays	
N° de téléphone (facultatif)		
N° de télécopie (facultatif)		
Adresse électronique (facultatif)		
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		
<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)		
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		
Établissement immédiat ou établissement différé		
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		
<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		
Uniquement pour les personnes physiques		
<input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG 1 1 1 1 1		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		
Institut Français du Patrimoine Département Brevets  Alfred EL MALEH Chef du Département		
<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**DESCRIPTION**Arrière plan technologique :

La présente invention concerne le domaine des réacteurs destinés à effectuer des réactions d'oxydations partielles non catalytiques à partir de coupes hydrocarbonées très diverses en vue de produire un mélange de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H<sub>2</sub>) appelé gaz de synthèse. Les réacteurs visés par la présente invention sont plus particulièrement destinés à des applications de petite capacité par opposition aux applications industrielles classiques comme la synthèse Fischer Tropsch ou la synthèse d'ammoniac.

Dans le cas présent, on envisage des puissances thermiques installées comprises entre 0,1 kW et 1000 kW. Les marchés visés sont alors la fourniture de gaz riche en hydrogène pour des applications du type piles à combustible (PAC) ou enrichissement en hydrogène des moteurs thermiques.

On appellera dans la suite du texte ce type de réacteurs, réacteur de POX, abréviation usuelle des réactions d'oxydation partielle.

L'utilisation d'un réacteur d'oxydation partielle pour réaliser la génération du gaz de synthèse, et plus particulièrement d'un gaz de synthèse riche en H<sub>2</sub>, n'est pas originale en soi. Mais la technologie du réacteur utilisé peut en revanche être susceptible de nouveauté dans un domaine où la plupart des acteurs se sont orientés pour les petites puissances vers des concepts de POX catalytiques et non thermiques, de manière à éviter d'avoir à gérer des températures supérieures à 900 ou 1000°C.

Dans certains cas, les réactions d'oxydation partielle fortement exothermiques sont suivies de réactions endothermiques de vaporéformage, l'introduction de vapeur d'eau pouvant avoir lieu au niveau des réactions d'oxydation partielle ou au niveau des réactions de vaporéformage. L'ensemble des réactions d'oxydation partielle et de vaporéformage, lorsqu'elles ont lieu simultanément dans une même enceinte réactionnelle, est alors désigné sous le nom de procédé autotherme (abréviation ATR).

La présente invention porte sur la technologie du réacteur de mise en œuvre des réactions de POX non catalytiques et s'applique également lorsque ces réactions de POX non catalytiques sont suivies de réactions de vaporéformage catalytiques, les deux types de réactions ayant lieu dans des enceintes réactionnelles distinctes.

La technologie des réacteurs POX connaît un regain d'intérêt depuis quelques années en liaison avec la production d'H<sub>2</sub> en vue d'alimenter une pile à combustible (PAC). Cet intérêt pour une technologie adaptée de réacteur de POX se rencontre assez souvent dans le contexte des réacteurs embarqués lorsque la PAC est destinée à fournir l'énergie électrique pour la motorisation d'un véhicule.

## DESCRIPTION

### Arrière plan technologique :

La présente invention concerne le domaine des réacteurs destinés à effectuer des réactions d'oxydations partielles non catalytiques à partir de coupes hydrocarbonées très diverses en vue

5 de produire un mélange de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H<sub>2</sub>) appelé gaz de synthèse. Les réacteurs visés par la présente invention sont plus particulièrement destinés à des applications de petite capacité par opposition aux applications industrielles classiques comme la synthèse Fischer Tropsch ou la synthèse d'ammoniac.

Dans le cas présent, on envisage des puissances thermiques installées comprises entre 0,1  
10 kW et 1000 kW. Les marchés visés sont alors la fourniture de gaz riche en hydrogène pour des applications du type piles à combustible (PAC) ou enrichissement en hydrogène des moteurs thermiques.

On appellera dans la suite du texte ce type de réacteurs, réacteur de POX, abréviation usuelle des réactions d'oxydation partielle.

15 L'utilisation d'un réacteur d'oxydation partielle pour réaliser la génération du gaz de synthèse, et plus particulièrement d'un gaz de synthèse riche en H<sub>2</sub>, n'est pas originale en soi. Mais la technologie du réacteur utilisé peut en revanche être susceptible de nouveauté dans un domaine où la plupart des acteurs se sont orientés pour les petites puissances vers des concepts de POX catalytiques et non thermiques, de manière à éviter d'avoir à gérer des  
20 températures supérieures à 900 ou 1000°C.

Dans certains cas, les réactions d'oxydation partielle fortement exothermiques sont suivies de réactions endothermiques de vaporéformage, l'introduction de vapeur d'eau pouvant avoir lieu au niveau des réactions d'oxydation partielle ou au niveau des réactions de vaporéformage. L'ensemble des réactions d'oxydation partielle et de vaporéformage, lorsqu'elles ont lieu  
25 simultanément dans une même enceinte réactionnelle, est alors désigné sous le nom de procédé autotherme (abréviation ATR).

La présente invention porte sur la technologie du réacteur de mise en œuvre des réactions de POX non catalytiques et s'applique également lorsque ces réactions de POX non catalytiques sont suivies de réactions de vaporéformage catalytiques, les deux types de réactions ayant lieu  
30 dans des enceintes réactionnelles distinctes.

La technologie des réacteurs POX connaît un regain d'intérêt depuis quelques années en liaison avec la production d'H<sub>2</sub> en vue d'alimenter une pile à combustible (PAC). Cet intérêt pour une technologie adaptée de réacteur de POX se rencontre assez souvent dans le contexte des réacteurs embarqués lorsque la PAC est destinée à fournir l'énergie électrique  
35 pour la motorisation d'un véhicule.

Nous donnons ci dessous un aperçu des récents développements de la technologie des réacteurs de POX dans le domaine non catalytique:

OEL-WARME-Institut a publié en 2000 deux articles sur la conception d'un réacteur d'oxydation partielle développé à l'Université d'Aix la Chapelle. Dans ce réacteur, la chambre est

5 essentiellement divisée en deux parties; une première partie dénommée zone de flamme froide dans laquelle les hydrocarbures sont mélangés à de l'air préchauffé afin d'obtenir une réaction d'oxydation contrôlée à une température comprise entre 310°C et 480°C, appelée couramment flamme froide, et une seconde partie qui constitue le cœur de la POX avec une température supérieure à 1000°C.

10 Lors du démarrage, les hydrocarbures sont vaporisés dans l'air préchauffé pour démarrer la flamme froide. Ensuite, la température de l'air est abaissée pour obtenir les conditions de stabilisation de la flamme froide dans la première partie du réacteur où la température est maintenue inférieure à 480°C car au delà de cette température, il y a emballement de la réaction par allumage du pré mélange fuel-air et passage du régime de flamme froide au 15 régime de combustion classique.

La température adiabatique de combustion est alors sensiblement atteinte. Le démarrage de la section POX s'effectue par une ignition classique. Les auteurs considèrent que la flamme froide présente un avantage déterminant en ce qu'elle serait responsable du faible taux de suie observé expérimentalement.

20 Ce concept peut vraisemblablement conduire à une limitation de la production de suies du fait du prémélange et de l'oxydation des molécules lourdes du fuel réalisés dans la flamme froide, mais il impose des limitations très importantes sur la température de préchauffage de l'air et du fuel. En effet, au delà de 480°C dans la flamme froide, et donc d'un préchauffage du mélange air-fuel supérieur à 350°C environ, on risque un emballement de la réaction et un retour de 25 flamme dans la chambre de flamme froide.

Cette limitation du préchauffage entraîne une pénalité économique très importante car une fraction importante du combustible doit alors être oxydée pour atteindre la température de réaction, ce qui pénalise fortement le rendement du générateur par rapport à un système où l'on pourrait préchauffer l'air à plus de 1000°C avant l'entrée dans la zone de combustion.

30 Dans le concept de réacteur selon l'invention, on cherche également à limiter la formation des suies mais en s'affranchissant de la contrainte sur le préchauffage de l'air et de la charge. Pour ce faire on a choisi d'optimiser l'hydrodynamique du réacteur en divisant la zone réactionnelle où s'effectue la réaction de POX en une première zone réactionnelle de type parfaitement agité suivi d'une seconde zone réactionnelle de type piston avec ou sans injection 35 étagée de l'oxydant.

Le brevet US 3 516 807 de juin 1970 de Texas Instrument fait référence à un réacteur POX intégré dans lequel on réalise le préchauffage de l'air entrant par les effluents de combustion

Nous donnons ci dessous un aperçu des récents développements de la technologie des réacteurs de POX dans le domaine non catalytique:

OEL-WARME-Institut a publié en 2000 deux articles sur la conception d'un réacteur d'oxydation partielle développé à l'Université d'Aix la Chapelle. Dans ce réacteur, la chambre est

5 essentiellement divisée en deux parties; une première partie dénommée zone de flamme froide dans laquelle les hydrocarbures sont mélangés à de l'air préchauffé afin d'obtenir une réaction d'oxydation contrôlée à une température comprise entre 310°C et 480°C, appelée couramment flamme froide, et une seconde partie qui constitue le cœur de la POX avec une température supérieure à 1000°C.

10 Lors du démarrage, les hydrocarbures sont vaporisés dans l'air préchauffé pour démarrer la flamme froide. Ensuite, la température de l'air est abaissée pour obtenir les conditions de stabilisation de la flamme froide dans la première partie du réacteur où la température est maintenue inférieure à 480°C car au delà de cette température, il y a emballement de la réaction par allumage du pré mélange combustible-air et passage du régime de flamme froide

15 au régime de combustion classique.

La température adiabatique de combustion est alors sensiblement atteinte. Le démarrage de la section POX s'effectue par une ignition classique. Les auteurs considèrent que la flamme froide présente un avantage déterminant en ce qu'elle serait responsable du faible taux de suie observé expérimentalement.

20 Ce concept peut vraisemblablement conduire à une limitation de la production de suies du fait du prémélange et de l'oxydation des molécules lourdes du combustible réalisés dans la flamme froide, mais il impose des limitations très importantes sur la température de préchauffage de l'air et du combustible. En effet, au delà de 480°C dans la flamme froide, et donc d'un préchauffage du mélange air-combustible supérieur à 350°C environ, on risque un

25 emballement de la réaction et un retour de flamme dans la chambre de flamme froide.

Cette limitation du préchauffage entraîne une pénalité économique très importante car une fraction importante du combustible doit alors être oxydée pour atteindre la température de réaction, ce qui pénalise fortement le rendement du générateur par rapport à un système où l'on pourrait préchauffer l'air à plus de 1000°C avant l'entrée dans la zone de combustion.

30 Dans le concept de réacteur selon l'invention, on cherche également à limiter la formation des suies mais en s'affranchissant de la contrainte sur le préchauffage de l'air et de la charge. Pour ce faire on a choisi d'optimiser l'hydrodynamique du réacteur en divisant la zone réactionnelle où s'effectue la réaction de POX en une première zone réactionnelle de type parfaitement agité suivi d'une seconde zone réactionnelle de type piston avec ou sans injection

35 étagée de l'oxydant.

Le brevet US 3 516 807 de juin 1970 de Texas Instrument fait référence à un réacteur POX intégré dans lequel on réalise le préchauffage de l'air entrant par les effluents de combustion

avec comme particularité, l'utilisation de l'injecteur de combustible comme venturi servant à aspirer l'air de combustion. Cet élément de design de l'injecteur est repris en revendication. L'importance de l'intégration thermique sur le rendement n'est pas notée, en revanche, il est clairement indiqué dans le texte, que le réacteur doit fonctionner à une température de 1200°C 5 ou plus pour conduire à des temps de séjour raisonnables, et donc qu'il est impératif de préchauffer l'air entrant avec les gaz de combustion.

Par rapport à ce brevet, la présente invention est basée sur une intégration thermique nettement plus poussée dans laquelle on considère la possibilité d'atteindre des températures de chambre supérieures à 1300°C voir 1500°C pour limiter à la fois les temps de séjours et la 10 formation de suies dans la chambre d'oxydation partielle.

De même, pour la réduction des suies et des imbrûlés méthaniques ou non méthaniques, il est très important de considérer l'hydrodynamique du réacteur de POX de manière à réaliser l'association d'une première zone réactionnelle à écoulement de type parfaitement agité sensiblement isotherme, et d'une seconde zone réactionnelle à écoulement de type piston 15 également sensiblement isotherme, au moins sur une partie de sa longueur.

Dans une publication de P. Marty; M. Falemp; D. Grouset, intitulée "L'utilisation de schémas cinétiques semi détaillés pour une étude de l'influence de la température dans le reformage de combustibles sans catalyseur", présentée au congrès de Belfort en novembre 2000, il est fait état d'un réacteur abusivement appelé réacteur autotherme (ATR) du fait de la récupération de 20 chaleur effectuée sur les gaz de combustion. En fait, on peut déduire des informations contenues dans la dite publication que le souci d'intégration thermique a bien été pris en compte par l'auteur pour dessiner un réacteur qui fonctionne à faible temps de séjour, mais il n'y a pas d'informations sur la technologie à mettre en œuvre pour optimiser les transferts thermiques et la récupération de chaleur, et réaliser les écoulements de manière à limiter la 25 formation de suies.

Le brevet WO 96/36836 décrit un système de combustion étagée avec préchauffage intégré, c'est à dire échange de chaleur entre les gaz de combustion et l'air de combustion. Ce brevet décrit essentiellement une méthode de réduction des NOX faisant appel à deux chambres de combustion.

30 Les brevets EP 0 255 748 B, EP 0 291 111 B et US 5 653 916 décrivent un réacteur de POX non catalytique présentant une technologie de brûleur consistant en au moins 4 tubes concentriques alimentés alternativement par un gaz oxydant contenant de l'oxygène et par un gaz riche en hydrocarbures. L'impulsion nécessaire au mélange est essentiellement provoquée par la vitesse d'injection de l'hydrocarbure qui est comprise entre 50 et 150 m/s.

35 Le brevet EP 0 380 988 B décrit un réacteur d'oxydation partielle faisant appel à un injecteur constitué de 3 tubes concentriques. Le tube central permet d'injecter de la vapeur d'eau ou du CO2 à une vitesse supersonique au point de mélange de l'air de combustion et du fuel de

avec comme particularité, l'utilisation de l'injecteur de combustible comme venturi servant à aspirer l'air de combustion. Cet élément de conception de l'injecteur est repris en revendication. L'importance de l'intégration thermique sur le rendement n'est pas notée, en revanche, il est clairement indiqué dans le texte, que le réacteur doit fonctionner à une température de 1200°C 5 ou plus pour conduire à des temps de séjour raisonnables, et donc qu'il est impératif de préchauffer l'air entrant avec les gaz de combustion.

Par rapport à ce brevet, la présente invention est basée sur une intégration thermique nettement plus poussée dans laquelle on considère la possibilité d'atteindre des températures de chambre supérieures à 1300°C voir 1500°C pour limiter à la fois les temps de séjours et la 10 formation de suies dans la chambre d'oxydation partielle.

De même, pour la réduction des suies et des imbrûlés méthaniques ou non méthaniques, il est très important de considérer l'hydrodynamique du réacteur de POX de manière à réaliser l'association d'une première zone réactionnelle à écoulement de type parfaitement agité sensiblement isotherme, et d'une seconde zone réactionnelle à écoulement de type piston 15 également sensiblement isotherme, au moins sur une partie de sa longueur.

Dans une publication de P. Marty; M. Falempe; D. Grouset, intitulée "L'utilisation de schémas cinétiques semi détaillés pour une étude de l'influence de la température dans le reformage de combustibles sans catalyseur", présentée au congrès de Belfort en novembre 2000, il est fait état d'un réacteur abusivement appelé réacteur autotherme (ATR) du fait de la récupération de 20 chaleur effectuée sur les gaz de combustion. En fait, on peut déduire des informations contenues dans la dite publication que le souci d'intégration thermique a bien été pris en compte par l'auteur pour dessiner un réacteur qui fonctionne à faible temps de séjour, mais il n'y a pas d'informations sur la technologie à mettre en œuvre pour optimiser les transferts thermiques et la récupération de chaleur, et réaliser les écoulements de manière à limiter la 25 formation de suies.

Le brevet WO 96/36836 décrit un système de combustion étagée avec préchauffage intégré, c'est à dire échange de chaleur entre les gaz de combustion et l'air de combustion. Ce brevet décrit essentiellement une méthode de réduction des NOX faisant appel à deux chambres de combustion.

- 30 Les brevets EP 0 255 748 B, EP 0 291 111 B et US 5 653 916 décrivent un réacteur de POX non catalytique présentant une technologie de brûleur consistant en au moins 4 tubes concentriques alimentés alternativement par un gaz oxydant contenant de l'oxygène et par un gaz riche en hydrocarbures. L'impulsion nécessaire au mélange est essentiellement provoquée par la vitesse d'injection de l'hydrocarbure qui est comprise entre 50 et 150 m/s.
- 35 Le brevet EP 0 380 988 B décrit un réacteur d'oxydation partielle faisant appel à un injecteur constitué de 3 tubes concentriques. Le tube central permet d'injecter de la vapeur d'eau ou du CO2 à une vitesse supersonique au point de mélange de l'air de combustion et du combustible.

combustion. Cette injection permet d'obtenir un mélange très rapide et donc en principe de limiter la formation des suies.

Le brevet US 5 958 297 propose une technologie de réacteur POX non catalytique valable également pour la section POX des réacteurs ATR. Les températures de fonctionnement sont 5 comprises entre 1000 et 1500°C pour la POX, et entre 900 °C et 1400°C pour l'ATR.

Il a été observé à ces niveaux de température correspondant à une atmosphère réductrice dans le réacteur, une réduction de l'alumine contenue dans les matériaux réfractaires (contenant environ 90% d'alumine) en oxydes d'aluminium volatiles.

Pour éliminer ce problème, le brevet cité enseigne de réaliser sur la paroi du réacteur ou 10 derrière la dite paroi, une réaction de vaporéformage endothermique par circulation d'une partie des gaz n'ayant pas réagi au contact de la dite paroi, cette dernière ayant été rendu catalytique. La réaction de vaporéformage mise en jeu permet d'abaisser la température de paroi de 100°C à 300°C, et donc de limiter la réduction de l'alumine.

Le brevet US 0 9732A1 concerne l'intégration d'un réacteur POX avec une pile à combustible 15 (PAC) de type à oxydes solides (SOFC). Le schéma du procédé présente un haut degré d'intégration entre le générateur d'hydrogène et la pile SOFC, les effluents de la pile étant utilisés pour préchauffer l'air de combustion de la POX.

Une zone de recirculation des gaz de combustion est aménagée au niveau de l'injection du combustible afin d'homogénéiser les températures et de limiter la formation des suies. 20 L'intégration de la POX avec la pile elle même impose de faire fonctionner la POX à des niveaux de température qui ne pourront dépasser 1000°C. A cette température, les temps de réaction sont relativement importants, de l'ordre de plusieurs secondes, et l'on risque d'obtenir des concentrations en méthane dans les effluents de la POX relativement importantes.

Description sommaire de l'invention :

25 Un des objets de l'invention est de remédier aux inconvénients de l'art antérieur. Plus précisément, l'invention concerne un réacteur d'oxydation partielle comprenant une enveloppe allongée selon un axe d'orientation quelconque, des moyens (12) d'alimentation en un gaz préchauffé contenant de l'oxygène (généralement de l'air) et éventuellement de la vapeur d'eau, des moyens (9) d'alimentation en une charge hydrocarbonée, et des moyens (11) 30 d'évacuation d'un effluent riche en hydrogène, caractérisé en ce qu'il comporte en combinaison une première chambre interne (5) à l'intérieur de laquelle s'effectue une réaction d'oxydation partielle sensiblement isotherme, connectée aux moyens d'alimentation (9) en la charge hydrocarbonée, et aux moyens (12) d'alimentation en gaz préchauffé, le dit réacteur comprenant des moyens de mise en turbulence des gaz adaptés à créer un écoulement de 35 type parfaitement agité dans la chambre (5), des moyens de communication (8) de la première chambre (5) vers une deuxième chambre (7) de volume approprié à réaliser un écoulement piston, les moyens de communication (8) comprenant au moins un orifice, et la seconde

Cette injection permet d'obtenir un mélange très rapide et donc en principe de limiter la formation des suies.

Le brevet US 5 958 297 propose une technologie de réacteur POX non catalytique valable également pour la section POX des réacteurs ATR. Les températures de fonctionnement sont 5 comprises entre 1000 et 1500°C pour la POX, et entre 900 °C et 1400°C pour l'ATR.

Il a été observé à ces niveaux de température correspondant à une atmosphère réductrice dans le réacteur, une réduction de l'alumine contenue dans les matériaux réfractaires (contenant environ 90% d'alumine) en oxydes d'aluminium volatils.

Pour éliminer ce problème, le brevet cité enseigne de réaliser sur la paroi du réacteur ou 10 derrière la dite paroi, une réaction de vaporéformage endothermique par circulation d'une partie des gaz n'ayant pas réagi au contact de la dite paroi, cette dernière ayant été rendu catalytique. La réaction de vaporéformage mise en jeu permet d'abaisser la température de paroi de 100°C à 300°C, et donc de limiter la réduction de l'alumine.

Le brevet US 0 9732A1 concerne l'intégration d'un réacteur POX avec une pile à combustible 15 (PAC) de type à oxydes solides (SOFC). Le schéma du procédé présente un haut degré d'intégration entre le générateur d'hydrogène et la pile SOFC, les effluents de la pile étant utilisés pour préchauffer l'air de combustion de la POX.

Une zone de recirculation des gaz de combustion est aménagée au niveau de l'injection du combustible afin d'homogénéiser les températures et de limiter la formation des suies. 20 L'intégration de la POX avec la pile elle même impose de faire fonctionner la POX à des niveaux de température qui ne pourront dépasser 1000°C. A cette température, les temps de réaction sont relativement importants, de l'ordre de plusieurs secondes, et l'on risque d'obtenir des concentrations en méthane dans les effluents de la POX relativement importantes.

Description sommaire de l'invention :

25 Un des objets de l'invention est de remédier aux inconvénients de l'art antérieur. Plus précisément, l'invention concerne un réacteur d'oxydation partielle comprenant une enveloppe allongée selon un axe d'orientation quelconque, des moyens (12) d'alimentation en un gaz préchauffé contenant de l'oxygène (généralement de l'air) et éventuellement de la vapeur d'eau, des moyens (9) d'alimentation en une charge hydrocarbonée, et des moyens (11) 30 d'évacuation d'un effluent riche en hydrogène, caractérisé en ce qu'il comporte en combinaison une première chambre interne (5) à l'intérieur de laquelle s'effectue une réaction d'oxydation partielle sensiblement isotherme, connectée aux moyens d'alimentation (9) en la charge hydrocarbonée, et aux moyens (12) d'alimentation en gaz préchauffé, le dit réacteur comprenant des moyens de mise en turbulence des gaz adaptés à créer un écoulement de 35 type parfaitement agité dans la chambre (5), des moyens de communication (8) de la première chambre (5) vers une deuxième chambre (7) de volume approprié à réaliser un écoulement piston, les moyens de communication (8) comprenant au moins un orifice, et la seconde

chambre (7) échangeant de la chaleur de manière indirecte sur au moins une partie de sa longueur avec les moyens (12) d'alimentation en le dit gaz ainsi préchauffé, la deuxième chambre (7) étant connectée aux dits moyens d'évacuation (11) de l'effluent riche en hydrogène.

5 On définit un réacteur parfaitement agité comme un réacteur dans lequel on génère une recirculation importante des fluides réactifs, en l'occurrence gazeux, avant la sortie du réacteur, et dans lequel le taux de recyclage est égal ou supérieur à 25 % et de préférence supérieur à 50 %.

On entend généralement par taux de recyclage le rapport entre la quantité d'effluents quittant le 10 réacteur et renvoyés à l'entrée du dit réacteur, et la quantité de charge fraîche. Lorsqu'on a à faire à des recirculations internes, il faut imaginer un débit de réactifs circulant à l'intérieur du réacteur, par exemple sous la forme d'une boucle interne, et rapporter le débit de cette boucle au débit de charge entrant au réacteur.

De la même manière, on définit un réacteur piston comme un réacteur dans lequel on limite les 15 recirculations internes à 10 % maximum, sans spécifier de contrainte sur la dispersion axiale de temps de séjour liée aux régime d'écoulement.

Selon une caractéristique du réacteur, les moyens de mise en turbulence des gaz à l'intérieur de la première chambre (5) peuvent être choisi parmi le groupe formé par un tore de recirculation interne des gaz, une chicane et/ou un dispositif d'injection séparée et 20 sensiblement à contre courant de la charge d'une part, et du gaz contenant de l'oxygène d'autre part.

L'invention porte sur la technologie d'un réacteur POX utilisé pour effectuer une réaction d'oxydation partielle non catalytique, suivie ou non d'une réaction de vaporéformage.

La réaction d'oxydation partielle est une réaction fortement exothermique qui nécessite que les 25 réactifs soient mis en présence au niveau d'une chambre d'oxydation partielle dans des conditions de température et de mélange adéquates.

Les réactifs sont constitués d'une part de la charge hydrocarbure qui pourra être un hydrocarbure liquide quelconque allant du GPL (Gaz de Pétrole Liquéfié) au Fuel, ou bien encore un alcool, par exemple de l'éthanol, ou bien encore une huile ex biomasse comme par 30 exemple l'huile de colza ou de tournesol, et d'autre part d'un mélange de vapeur d'eau et d'air de combustion. Le chauffage du mélange de vapeur d'eau et d'air de combustion peut être réalisé par un échange de chaleur entre le dit mélange et les effluents de la réaction généralement disponibles à des températures comprises entre 1000°C et 1700°C.

La qualification précise des écoulements de type parfaitement agité ou piston peut se faire par 35 des méthodes de distribution de temps de séjour faisant appel à un marquage d'une tranche de l'écoulement qui est ainsi suivie au cours de sa traversée de la zone réactionnelle.

chambre (7) échangeant de la chaleur de manière indirecte sur au moins une partie de sa longueur avec les moyens (12) d'alimentation en le dit gaz ainsi préchauffé, la deuxième chambre (7) étant connectée aux dits moyens d'évacuation (11) de l'effluent riche en hydrogène.

5 On définit un réacteur parfaitement agité comme un réacteur dans lequel on génère une recirculation importante des fluides réactifs, en l'occurrence gazeux, avant la sortie du réacteur, et dans lequel le taux de recyclage est égal ou supérieur à 25 % et de préférence supérieur à 50 %.

On entend généralement par taux de recyclage le rapport entre la quantité d'effluents quittant le 10 réacteur et renvoyés à l'entrée du dit réacteur, et la quantité de charge fraîche. Lorsqu'on a à faire à des recirculations internes, il faut imaginer un débit de réactifs circulant à l'intérieur du réacteur, par exemple sous la forme d'une boucle interne, et rapporter le débit de cette boucle au débit de charge entrant au réacteur.

15 De la même manière, on définit un réacteur piston comme un réacteur dans lequel on limite les recirculations internes à 10 % maximum, sans spécifier de contrainte sur la dispersion axiale de temps de séjour liée aux régime d'écoulement.

Selon une caractéristique du réacteur, les moyens de mise en turbulence des gaz à l'intérieur 20 de la première chambre (5) peuvent être choisi parmi le groupe formé par un tore de recirculation interne des gaz, une chicane et un dispositif d'injection séparée et sensiblement contre courant de la charge d'une part, et du gaz contenant de l'oxygène d'autre part.

L'invention porte sur la technologie d'un réacteur POX utilisé pour effectuer une réaction d'oxydation partielle non catalytique, suivie ou non d'une réaction de vaporéformage.

La réaction d'oxydation partielle est une réaction fortement exothermique qui nécessite que les réactifs soient mis en présence au niveau d'une chambre d'oxydation partielle dans des 25 conditions de température et de mélange adéquates.

Les réactifs sont constitués d'une part de la charge hydrocarbure qui pourra être un hydrocarbure liquide quelconque allant du GPL (Gaz de Pétrole Liquéfié) à des combustibles lourds, ou bien encore un alcool, par exemple de l'éthanol, ou bien encore une huile ex-biomasse comme par exemple l'huile de colza ou de tournesol, et d'autre part d'un mélange de 30 vapeur d'eau et d'air de combustion. Le chauffage du mélange de vapeur d'eau et d'air de combustion peut être réalisé par un échange de chaleur entre le dit mélange et les effluents de la réaction généralement disponibles à des températures comprises entre 1000°C et 1700°C.

La qualification précise des écoulements de type parfaitement agité ou piston peut se faire par des méthodes de distribution de temps de séjour faisant appel à un marquage d'une tranche de 35 l'écoulement qui est ainsi suivie au cours de sa traversée de la zone réactionnelle. Qualitativement, si la distribution des temps de séjour de la tranche marquée observée en

Qualitativement, si la distribution des temps de séjour de la tranche marquée observée en sortie de la zone réactionnelle est très large, on parlera d'écoulement de type parfaitement agité, et si cette distribution est au contraire très étroite, on parlera d'écoulement de type piston.

5 Il existe des méthodes bien connues de l'homme de l'art pour caractériser précisément un écoulement donné, et la présente invention n'est pas liée à un quelconque critère d'appréciation du type d'écoulement.

La présente invention est caractérisée par un changement important et brutal du mode d'écoulement au passage d'une première chambre réactionnelle purement thermique et 10 présentant un caractère d'écoulement parfaitement agité, à une seconde chambre réactionnelle présentant un caractère d'écoulement piston, dans laquelle se poursuivent les réactions commencées dans la première chambre réactionnelle, éventuellement complétées par des réactions catalytiques de vaporéformage.

De manière préférée, la première chambre réactionnelle est adiabatique et la seconde chambre 15 réactionnelle est constituée de deux zones, une première zone également adiabatique, et une seconde zone qui favorise un échange de chaleur important entre le gaz froid contenant de l'oxygène, généralement de l'air avec éventuellement un apport de vapeur d'eau, et les effluents de la réaction chauds, de manière à refroidir rapidement ces derniers.

Les températures de fonctionnement de la première chambre réactionnelle sont élevées, 20 généralement comprise entre 1100°C et 1800°C, et sont ajustées en fonction du type de charge.

Ce choix sera établi en fonction des courbes caractéristiques de formation des suies afin de s'écartez au maximum de la zone critique qui peut varier suivant la nature de la charge, particulièrement en fonction du nombre d'atomes de carbone.

25 La pression de fonctionnement de la première chambre réactionnelle sera généralement comprise entre 1 et 20 bars absolus (1 bar = 0,1 MPa), et préférentiellement entre 2 et 5 bars absolus.

La quantité d'oxygène introduite préférentiellement par l'air de combustion, sera habituellement telle que le rapport massique de cette quantité sur la quantité d'oxygène stœchiométrique sera 30 compris entre 0,1 et 0,6, et préférentiellement compris entre 0,2 et 0,4. Le débit de vapeur d'eau ajouté au gaz contenant de l'oxygène, généralement de l'air, sera avantageusement tel que le ratio molaire H<sub>2</sub>O/C où C représente la quantité de carbone contenu dans la charge, soit compris entre 0 et 2, et préférentiellement compris entre 0,2 et 0,8.

La première chambre réactionnelle de type parfaitement agité a pour finalité de réaliser une 35 combustion sans front de flamme, ce qui permet de limiter les températures locales et d'opérer à richesse homogène d'où une diminution significative de la formation des suies.

sortie de la zone réactionnelle est très large, on parlera d'écoulement de type parfaitement agité, et si cette distribution est au contraire très étroite, on parlera d'écoulement de type piston.

Il existe des méthodes bien connues de l'homme de l'art pour caractériser précisément un 5 écoulement donné, et la présente invention n'est pas liée à un quelconque critère d'appréciation du type d'écoulement.

La présente invention est caractérisée par un changement important et brutal du mode 10 d'écoulement au passage d'une première chambre réactionnelle purement thermique et présentant un caractère d'écoulement parfaitement agité, à une seconde chambre réactionnelle présentant un caractère d'écoulement piston, dans laquelle se poursuivent les réactions 15 commencées dans la première chambre réactionnelle, éventuellement complétées par des réactions catalytiques de vaporéformage.

De manière préférée, la première chambre réactionnelle est adiabatique et la seconde chambre réactionnelle est constituée de deux zones, une première zone également adiabatique, et une 15 seconde zone qui favorise un échange de chaleur important entre le gaz froid contenant de l'oxygène, généralement de l'air avec éventuellement un appoint de vapeur d'eau, et les effluents de la réaction chauds, de manière à refroidir rapidement ces derniers.

Les températures de fonctionnement de la première chambre réactionnelle et éventuellement la température de la première zone de la deuxième chambre sont élevées, généralement 20 comprise entre 1100°C et 1800°C et préférentiellement entre 1400°C et 1650°C, et sont ajustées en fonction du type de charge.

Ce choix sera établi en fonction des courbes caractéristiques de formation des suies afin de s'écartier au maximum de la zone critique qui peut varier suivant la nature de la charge, particulièrement en fonction du nombre d'atomes de carbone.

25 La pression de fonctionnement de la première chambre réactionnelle sera généralement comprise entre 1 et 20 bars absolus (1 bar = 0,1 MPa), et préférentiellement entre 2 et 5 bars absolus.

La quantité d'oxygène introduite préférentiellement par l'air de combustion, sera habituellement telle que le rapport massique de cette quantité sur la quantité d'oxygène stœchiométrique sera 30 compris entre 0,1 et 0,6, et préférentiellement compris entre 0,2 et 0,4. Le débit de vapeur d'eau ajouté au gaz contenant de l'oxygène, généralement de l'air, sera avantageusement tel que le rapport molaire H<sub>2</sub>O/C où C représente la quantité de carbone contenu dans la charge, soit compris entre 0 et 2, et préférentiellement compris entre 0,2 et 0,8.

35 La première chambre réactionnelle de type parfaitement agité a pour finalité de réaliser une combustion sans front de flamme, ce qui permet de limiter les températures locales et d'opérer à richesse homogène d'où une diminution significative de la formation des suies.

Théoriquement le temps de séjour dans cette première chambre réactionnelle devrait être très important pour limiter la richesse locale et assurer un recyclage maximum des radicaux libres. La limitation du temps de séjour est apportée par des contraintes pratiques de taille d'équipement. On choisira un temps de séjour dans la première chambre réactionnelle 5 parfaitement mélangée compris entre 0,05 seconde et 1 seconde, et de préférence entre 0,1 seconde et 0,3 seconde.

La seconde chambre réactionnelle piston et adiabatique permet d'éliminer les dernières traces d'hydrocarbures non convertis, notamment les hydrocarbures comme le méthane, et les acétyléniques qui ont été formés dans la première chambre réactionnelle parfaitement agitée. 10 Le dimensionnement de la seconde chambre réactionnelle à écoulement piston est directement lié à la température de fonctionnement. Pour une température de 1600°C on choisira, par exemple un temps de séjour de 0,05 à 0,3 secondes. Le temps de séjour pourra être augmenté si l'on baisse la température.

Le temps de séjour dans la seconde chambre se situera typiquement entre 0,05 seconde et 1 15 seconde et préférentiellement entre 0,1 seconde et 0,3 seconde. Cette seconde chambre assure également le préchauffage du gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 800 °C et 1400 °C, et de préférence à une température comprise entre 1000 °C et 1300 °C au moyen d'un échange indirect de chaleur avec les effluents chauds issus de la première chambre.

20 La communication entre la première chambre réactionnelle et la seconde chambre réactionnelle sera généralement réalisée au moyen d'un orifice destiné à créer une certaine perte de charge au passage de la première à la seconde chambre réactionnelle, ou au moyen d'une paroi poreuse ou de tout moyen connu de l'homme de l'art comme une plaque à trou ou en nid d'abeille.

25 Selon une caractéristique de l'invention, les moyens d'alimentation en gaz comprennent une enceinte annulaire sensiblement coaxiale avec l'enveloppe du réacteur, la seconde chambre réactionnelle étant également sensiblement coaxiale avec l'enveloppe du réacteur.

Selon une autre variante, l'enceinte annulaire des moyens d'alimentation en gaz entoure la première et la deuxième chambre, l'ensemble formé par l'enceinte annulaire, la première et la 30 seconde chambre étant sensiblement coaxial.

La paroi étanche qui sépare la deuxième chambre et la première chambre de l'enceinte annulaire d'alimentation en gaz contenant de l'oxygène pourra être réalisée dans un matériau de type céramique choisi parmi les matériaux suivants : carbure de silicium, alumine, zircone, nitride de silicium ou mullite.

35 Dans ce cas, la fixation de cette paroi sur l'enveloppe externe sera réalisée du côté froid, c'est à dire du côté correspondant à l'entrée du mélange de vapeur d'eau et d'air.

Théoriquement, le temps de séjour dans cette première chambre réactionnelle devrait être très important pour limiter la richesse locale et assurer un recyclage maximum des radicaux libres.

La limitation du temps de séjour est apportée par des contraintes pratiques de taille d'équipement. On choisira un temps de séjour dans la première chambre réactionnelle

5 parfaitement mélangée compris entre 0,05 seconde et 1 seconde, et de préférence entre 0,1 seconde et 0,3 seconde.

La seconde chambre réactionnelle piston et adiabatique permet d'éliminer les dernières traces d'hydrocarbures non convertis, notamment les hydrocarbures comme le méthane, et les acétyléniques qui ont été formés dans la première chambre réactionnelle parfaitement agitée.

10 Le dimensionnement de la seconde chambre réactionnelle à écoulement piston est directement lié à la température de fonctionnement. Pour une température de 1600°C on choisira par exemple un temps de séjour de 0,05 à 0,3 secondes. Le temps de séjour pourra être augmenté si l'on baisse la température.

Le temps de séjour dans la seconde chambre se situera typiquement entre 0,05 seconde et 1 15 seconde et préférentiellement entre 0,1 seconde et 0,3 seconde. Cette seconde chambre assure également le préchauffage du gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 800 °C et 1400 °C, et de préférence à une température comprise entre 1000 °C et 1300 °C au moyen d'un échange indirect de chaleur avec les effluents chauds issus de la première chambre.

20 La deuxième chambre est réalisée dans un matériau de type céramique, ou dans un matériau métallique éventuellement revêtu du côté du fluide chaud par un matériau céramique poreux ou non poreux.

La communication entre la première chambre réactionnelle et la seconde chambre réactionnelle sera généralement réalisée au moyen d'un orifice destiné à créer une certaine 25 perte de charge au passage de la première à la seconde chambre réactionnelle, ou au moyen d'une paroi poreuse ou de tout moyen connu de l'homme de l'art comme une plaque à trou ou en nid d'abeille.

Selon une caractéristique de l'invention, les moyens d'alimentation en gaz comprennent une 30 enceinte annulaire sensiblement coaxiale avec l'enveloppe du réacteur, la seconde chambre réactionnelle étant également sensiblement coaxiale avec l'enveloppe du réacteur.

Selon une autre variante, l'enceinte annulaire des moyens d'alimentation en gaz entoure la première et la deuxième chambre, l'ensemble formé par l'enceinte annulaire, la première et la seconde chambre étant sensiblement coaxial.

La paroi étanche qui sépare la deuxième chambre et la première chambre de l'enceinte 35 annulaire d'alimentation en gaz contenant de l'oxygène pourra être réalisée dans un matériau de type céramique choisi parmi les matériaux suivants : carbure de silicium, alumine, zircone, nitrate de silicium ou mullite.

Selon une autre variante de l'invention, la paroi pourra être réalisée dans un matériau métallique. Dans ce dernier cas, la fixation de la dite paroi sur l'enveloppe externe se fera également du côté froid au moyen par exemple d'une bride. Dans tous les cas, la libre dilatation de la paroi se fera du côté chaud, c'est à dire du côté correspondant à la zone de 5 mise en contact des réactifs.

Dans tous les cas, le point critique du système est la zone d'échange thermique à très haute température qui permet d'assurer le préchauffage du gaz contenant de l'oxygène, généralement de l'air avec éventuellement un apport de vapeur d'eau, en utilisant comme fluide caloporteur le gaz effluent de la première chambre à plus de 1100°C et préférentiellement à 10 plus de 1400°C.

Le réacteur selon l'invention pourra être utilisé pour générer un gaz riche en hydrogène, les effluents du réacteur étant convertis dans un étage de shift à haute température, suivi d'un étage de shift à basse température. On appelle réaction de shift ou réaction de déplacement du gaz à l'eau, la réaction consistant à transformer le mélange  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  en un mélange  $\text{CO}_2$  15 +  $\text{H}_2$ .

Selon certaines applications nullement limitatives, le réacteur selon l'invention pourra être utilisé pour générer un hydrogène de haute pureté destiné à l'alimentation d'une pile à combustible, les étapes de shift étant éventuellement complétées d'une étape d'oxydation sélective.

Description sommaire des figures:

20 La figure 1 montre une vue longitudinale en coupe du réacteur selon l'invention dans sa version oxydation partielle seule.

La figure 2 montre une vue longitudinale en coupe du réacteur selon l'invention dans sa version ATR, c'est à dire associant une réaction d'oxydation partielle et une réaction de vaporéformage.

La figure 3 montre une vue longitudinale en coupe du réacteur selon l'invention dans sa version 25 oxydation partielle seule et double échangeur.

La figure 4 montre une vue longitudinale en coupe du réacteur selon l'invention dans sa version ATR et double échangeur.

La figure 5 montre une vue longitudinale en coupe d'un exemple de réalisation de la liaison entre la paroi et l'enveloppe externe dans le cas où la paroi est réalisée en matériau céramique.

30 La figure 6 montre une vue préférentielle de l'invention dans laquelle la chambre de combustion POX fonctionne avec une recirculation importante des gaz de combustion du fait du tore interne qui accélère les gaz en paroi. Cette chambre est suivie par une chambre annulaire sensiblement piston et sensiblement adiabatique, qui assure la destruction des hydrocarbures résiduels et est munie d'une réduction de type conique qui permet de faire converger 35 progressivement le gaz de synthèse sur le tube métallique ou céramique qui assure la fonction d'échangeur. La réduction progressive permet de refroidir le gaz de synthèse avant le contact

Dans ce cas, la fixation de cette paroi sur l'enveloppe externe sera réalisée du côté froid, c'est à dire du côté correspondant à l'entrée du mélange de vapeur d'eau et d'air.

Selon une autre variante de l'invention, la paroi pourra être réalisée dans un matériau métallique. Dans ce dernier cas, la fixation de la dite paroi sur l'enveloppe externe se fera 5 également du côté froid au moyen par exemple d'une bride. Dans tous les cas, la libre dilatation de la paroi se fera du côté chaud, c'est à dire du côté correspondant à la zone de mise en contact des réactifs.

Dans tous les cas, le point critique du système est la zone d'échange thermique à très haute température qui permet d'assurer le préchauffage du gaz contenant de l'oxygène, 10 généralement de l'air avec éventuellement un apport de vapeur d'eau, en utilisant comme fluide caloporteur le gaz effluent de la première chambre à plus de 1100°C et préférentiellement à plus de 1400°C.

Le réacteur selon l'invention pourra être utilisé pour générer un gaz riche en hydrogène, les effluents du réacteur étant convertis dans un étage de shift à haute température, suivi d'un 15 étage de shift à basse température. On appelle réaction de shift ou réaction de déplacement du gaz à l'eau, la réaction consistant à transformer le mélange  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  en un mélange  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ .

Selon certaines applications nullement limitatives, le réacteur selon l'invention pourra être utilisé pour générer un hydrogène de haute pureté destiné à l'alimentation d'une pile à combustible, 20 les étapes de shift étant éventuellement complétées d'une étape d'oxydation sélective.

Description sommaire des figures:

La figure 1 montre une vue longitudinale en coupe du réacteur selon l'invention dans sa version oxydation partielle seule.

La figure 2 montre une vue longitudinale en coupe du réacteur selon l'invention dans sa version 25 ATR, c'est à dire associant une réaction d'oxydation partielle et une réaction de vaporéformage.

La figure 3 montre une vue longitudinale en coupé du réacteur selon l'invention dans sa version oxydation partielle seule et double échangeur.

La figure 4 montre une vue longitudinale en coupe du réacteur selon l'invention dans sa version ATR et double échangeur.

30 La figure 5 montre une vue longitudinale en coupe d'un exemple de réalisation de la liaison entre la paroi et l'enveloppe externe dans le cas où la paroi est réalisée en matériau céramique.

La figure 6 montre une vue préférentielle de l'invention dans laquelle la chambre de combustion POX fonctionne avec une recirculation importante des gaz de combustion du fait du tore interne qui accélère les gaz en paroi. Cette chambre est suivie par une chambre annulaire 35 sensiblement piston et sensiblement adiabatique, qui assure la destruction des hydrocarbures

avec le tube métallique ou céramique pour éviter la destruction de ce dernier par des températures trop importantes en milieu réducteur.

Description détaillée des figures :

Le dispositif selon l'invention que nous appellerons réacteur-échangeur (1) est schématisé sur 5 la figure 1 qui comprend une enveloppe ou enceinte sensiblement cylindrique (2), de forme allongée suivant l'axe AA' et comportant une première entrée (9) d'hydrocarbures située à l'une des extrémités de l'enceinte et une seconde entrée (12) d'un mélange de vapeur d'eau et d'air, ou d'air éventuellement enrichi en O<sub>2</sub>, située à l'autre extrémité de l'enceinte. Nous appelons de manière générale ce gaz, gaz contenant de l'oxygène, dans la mesure où il s'agit le plus 10 15 souvent d'air éventuellement en présence de vapeur d'eau.

Cette première enceinte contient une seconde enceinte (3) sensiblement cylindrique et coaxiale à la première, et formant avec la première enceinte un volume interne creux (4) permettant le passage du mélange de vapeur d'eau et d'air, ou d'air enrichi en O<sub>2</sub> depuis son entrée dans le volume (4) par la tubulure d'entrée (12) jusqu'à la sortie du dit volume pour alimenter la 15 première chambre (5).

Cette seconde enceinte (3) comprend une entrée (10) d'un effluent formé par le mélange des hydrocarbures d'entrée et du mélange de vapeur d'eau et d'air ou d'air enrichi en O<sub>2</sub> provenant du volume (4), et une sortie (11) de l'effluent de la réaction d'oxydation partielle, contenant un mélange riche en H<sub>2</sub>. La sortie (11) traverse de manière étanche l'enceinte (2). L'entrée (10) de 20 l'enceinte (3) est sensiblement alignée avec l'entrée (9) de l'enceinte (2).

La réaction d'oxydation partielle se produit dans l'enceinte (3) qui est décomposée en deux chambres :

- Une première chambre réactionnelle dans le sens de l'écoulement composée d'un volume interne creux (5), isolé thermiquement par une épaisseur de calorifuge suffisante (6) 25 positionnée le long des parois internes de l'enceinte (5), et terminée par un dispositif poreux (8) générant une perte de charge dans l'écoulement, cette perte de charge contribuant à créer une chambre réactionnelle (5) de type parfaitement agitée en combinaison avec les recirculations importantes induites dans la première chambre par des moyens de mise en turbulence des réactifs gazeux, telle que la chicane (13) par exemple.

30 Par chambre réactionnelle de type parfaitement agité, on entend l'enceinte (5) à l'intérieur de laquelle le mélange est introduit à des vitesses comprises entre 10 et 100 m/s, ce qui permet d'induire des courants de recirculations importants, avantageusement supérieurs à 50% par rapport au débit entrant dans l'enceinte (5), et qui sont en quelque sorte réfléchis par le dispositif (8).

35 - Une seconde chambre réactionnelle (7) placée en aval de la chambre (5) par rapport au sens d'écoulement des réactifs, et séparée de cette dernière par le dispositif poreux (8). Cette

résiduels et est munie d'une réduction de type conique qui permet de faire converger progressivement le gaz de synthèse sur le tube métallique ou céramique qui assure la fonction d'échangeur. La réduction progressive permet de refroidir le gaz de synthèse avant le contact avec le tube métallique ou céramique pour éviter la destruction de ce dernier par des 5 températures trop importantes en milieu réducteur.

Description détaillée des figures :

Le dispositif selon l'invention que nous appellerons réacteur-échangeur (1) est schématisé sur la figure 1 qui comprend une enveloppe ou enceinte sensiblement cylindrique (2), de forme allongée suivant l'axe AA' et comportant une première entrée (9) d'hydrocarbures située à l'une 10 des extrémités de l'enceinte et une seconde entrée (12) d'un mélange de vapeur d'eau et d'air, ou d'air éventuellement enrichi en O<sub>2</sub>, située à l'autre extrémité de l'enceinte. Nous appelons de manière générale ce gaz, gaz contenant de l'oxygène, dans la mesure où il s'agit le plus souvent d'air éventuellement en présence de vapeur d'eau.

Cette première enceinte contient une seconde enceinte (3) sensiblement cylindrique et coaxiale 15 à la première, et formant avec la première enceinte un volume interne creux (4) permettant le passage du mélange de vapeur d'eau et d'air, ou d'air enrichi en O<sub>2</sub> depuis son entrée dans le volume (4) par la tubulure d'entrée (12) jusqu'à la sortie du dit volume pour alimenter la première chambre (5).

Cette seconde enceinte (3) comprend une entrée (10) d'un effluent formé par le mélange des 20 hydrocarbures d'entrée et du mélange de vapeur d'eau et d'air ou d'air enrichi en O<sub>2</sub> provenant du volume (4), et une sortie (11) de l'effluent de la réaction d'oxydation partielle, contenant un mélange riche en H<sub>2</sub>. La sortie (11) traverse de manière étanche l'enceinte (2). L'entrée (10) de l'enceinte (3) est sensiblement alignée avec l'entrée (9) de l'enceinte (2).

La réaction d'oxydation partielle se produit dans l'enceinte (3) qui est décomposée en deux 25 chambres :

- Une première chambre réactionnelle dans le sens de l'écoulement composée d'un volume interne creux (5), isolé thermiquement par une épaisseur de calorifuge suffisante (6) positionnée le long des parois internes de l'enceinte (5), et terminée par un dispositif poreux (8) générant une perte de charge dans l'écoulement, cette perte de charge contribuant à créer une 30 chambre réactionnelle (5) de type parfaitement agitée en combinaison avec les recirculations importantes induites dans la première chambre par des moyens de mise en turbulence des réactifs gazeux, telle que la chicane (13) par exemple.

Par chambre réactionnelle de type parfaitement agité, on entend l'enceinte (5) à l'intérieur de laquelle le mélange est introduit à des vitesses comprises entre 10 et 100 m/s, ce qui permet 35 d'induire des courants de recirculations importants, avantageusement supérieurs à 50% par rapport au débit entrant dans l'enceinte (5), et qui sont en quelque sorte réfléchis par le dispositif (8).

seconde chambre réactionnelle (7) est conçue pour limiter les recirculations, inférieures à 10 % par rapport au débit entrant dans la chambre (7), de manière à réaliser un écoulement de type piston. Une première zone de cette deuxième chambre peut avoir des parois calorifugées (14) pour maintenir des conditions sensiblement adiabatiques sur une durée comprise entre 0 et 5 0,5 s.

Dans la seconde zone de la chambre (7), les parois de la dite chambre (7) ne sont pas calorifugées afin de favoriser les échanges thermiques entre l'effluent interne à la dite chambre (7) contenant les produits de la réaction issus de l'enceinte (3), et le mélange d'air et de vapeur d'eau circulant à l'intérieur du volume creux (4) entourant la chambre (7).

10 Le dispositif poreux (8) pourra être réalisé au moyen de tout matériau résistant aux températures régnant dans l'enceinte (5), et présentant une porosité suffisante, généralement créée par des orifices régulièrement répartis sur toute la section du dispositif, de manière à permettre une communication des chambres (5) et (7), tout en limitant la perte de charge à des valeurs comprises entre 10 et 500 millibars, et préférentiellement comprises entre 10 et 100 15 millibars (1 millibar = 10<sup>-3</sup> bar).

Le mélange de vapeur d'eau et d'air pénètre dans l'enceinte (2) par l'entrée (12), se réchauffe en circulant le long de la paroi de l'enceinte (3) par échange de chaleur avec les effluents réactionnels circulant à l'intérieur des chambres (5) et (7), se mélange avec la charge d'hydrocarbures provenant de l'entrée (9), puis est introduit dans la chambre (5) au moyen de 20 l'entrée (10).

Le mélange ainsi constitué réagit dans la première chambre (5) en écoulement de type parfaitement agité, traverse le dispositif (8), puis réagit dans la seconde chambre (7) en écoulement de type piston, et enfin se refroidit au contact de la paroi de la chambre (7) avant d'être évacué par la sortie (11). Les effluents de la chambre (7) sont essentiellement constitués 25 d'un mélange contenant du CO, de l'H<sub>2</sub>, et du N<sub>2</sub> qu'on appelle gaz de synthèse.

La figure 2 schématise une variante du dispositif selon l'invention dans laquelle la zone adiabatique de la deuxième chambre (7) en écoulement de type piston est occupée par du catalyseur en vue de mettre en œuvre une réaction de vaporéformage. Dans ce cas, la réaction de vaporéformage a lieu à des températures comprises entre 1300°C et 700°C, et 30 préférentiellement entre 1200°C et 900°C.

Le catalyseur de vaporéformage peut soit se présenter sous forme d'un lit de billes ou d'extrudés remplissant en totalité ou en partie le volume de la chambre (7), soit être déposé sur les parois de la chambre (7), éventuellement après un traitement de ces dernières généralement appelé "wash coat" qui permet d'augmenter la surface spécifique.

35 L'énergie thermique nécessaire à la réaction de vaporéformage est amenée par les réactifs eux mêmes, c'est à dire les effluents de la réaction d'oxydation partielle issus de la chambre (5) et pénétrant dans la chambre (7) à travers le système poreux (8).

- Une seconde chambre réactionnelle (7) placée en aval de la chambre (5) par rapport au sens d'écoulement des réactifs, et séparée de cette dernière par le dispositif poreux (8). Cette seconde chambre réactionnelle (7) est conçue pour limiter les recirculations, inférieures à 10 % par rapport au débit entrant dans la chambre (7), de manière à réaliser un écoulement de type piston. Une première zone de cette deuxième chambre peut avoir des parois calorifugées (14) pour maintenir des conditions sensiblement adiabatiques sur une durée comprise entre 0 et 0,5 s.

Dans la seconde zone de la chambre (7), les parois de la dite chambre (7) ne sont pas calorifugées afin de favoriser les échanges thermiques entre l'effluent interne à la dite chambre (7) contenant les produits de la réaction issus de l'enceinte (3), et le mélange d'air et de vapeur d'eau circulant à l'intérieur du volume creux (4) entourant la chambre (7).

Le dispositif poreux (8) pourra être réalisé au moyen de tout matériau résistant aux températures régnant dans l'enceinte (5), et présentant une porosité suffisante, généralement créée par des orifices régulièrement répartis sur toute la section du dispositif, de manière à permettre une communication des chambres (5) et (7), tout en limitant la perte de charge à des valeurs comprises entre 10 et 500 millibars, et préférentiellement comprises entre 10 et 100 millibars (1 millibar = 10-3 bar).

Le mélange de vapeur d'eau et d'air pénètre dans l'enceinte (2) par l'entrée (12), se réchauffe en circulant le long de la paroi de l'enceinte (3) par échange de chaleur avec les effluents réactionnels circulant à l'intérieur des chambres (5) et (7), se mélange avec la charge d'hydrocarbures provenant de l'entrée (9), puis est introduit dans la chambre (5) au moyen de l'entrée (10).

Le mélange ainsi constitué réagit dans la première chambre (5) en écoulement de type parfaitement agité, traverse le dispositif (8), puis réagit dans la seconde chambre (7) en écoulement de type piston, et enfin se refroidit au contact de la paroi de la chambre (7) avant d'être évacué par la sortie (11). Les effluents de la chambre (7) sont essentiellement constitués d'un mélange contenant du CO, de l'H<sub>2</sub>, et du N<sub>2</sub> qu'on appelle gaz de synthèse.

La figure 2 schématise une variante du dispositif selon l'invention dans laquelle la zone adiabatique de la deuxième chambre (7) en écoulement de type piston est occupée par du catalyseur en vue de mettre en œuvre une réaction de vaporéformage. Dans ce cas, la réaction de vaporéformage a lieu à des températures comprises entre 1300°C et 700°C, et préférentiellement entre 1200°C et 900°C.

Le catalyseur de vaporéformage peut soit se présenter sous forme d'un lit de billes ou d'extrudés remplissant en totalité ou en partie le volume de la chambre (7), soit être déposé sur les parois de la chambre (7), éventuellement après un traitement d'imprégnation de ces dernières (également appelé "wash coat" selon la terminologie anglo-saxonne) qui permet d'augmenter la surface spécifique.

L'ensemble des réactions ayant lieu dans la chambre (5) et dans la chambre (7) constitue un procédé thermiquement équilibré appelé procédé autotherme (ATR).

La figure 3 représente un mode de réalisation préféré de l'invention qui permet de réaliser au mieux l'écoulement de type piston dans la seconde chambre (7), et les échanges thermiques 5 entre les réactifs air et vapeur d'eau, et les effluents de la réaction d'oxydation partielle qui sont réalisés sur une partie de la chambre (7).

Dans ce mode de réalisation du réacteur échangeur (101), on retrouve comme dans la figure 1 une première enceinte cylindrique (102) de forme allongée selon un axe sensiblement horizontal AA', comportant une entrée (109) d'hydrocarbures et une sortie (111) d'effluents de 10 la réaction, c'est à dire de gaz riche en hydrogène.

Cette première enceinte (102) contient une seconde enceinte (103), coaxiale à la première et formant avec elle un volume interne creux de forme sensiblement annulaire (104) permettant le passage des réactifs gazeux, air et vapeur d'eau, depuis leur entrée dans ladite zone annulaire jusqu'à leur mise en contact avec les hydrocarbures entrant par la conduite (109). Cette 15 seconde enceinte comprend une entrée (115) et une sortie (111) qui est confondue avec la sortie déjà mentionnée de la première enceinte (102) du fait que la seconde enceinte (103) est fixée de manière étanche à la première enceinte (102) sur la face opposée à la face contenant l'entrée (115).

La réaction d'oxydation partielle se produit à l'intérieur de l'enceinte (103) qui est elle même 20 divisée en deux zones réactionnelles.

- Une première zone réactionnelle (105) prise dans le sens de l'écoulement des réactifs composée d'un volume interne creux, isolé thermiquement par une épaisseur de calorifuge (106) et possédant à sa sortie (toujours dans le sens d'écoulement des réactifs) un orifice de diamètre réduit (116) générant une certaine perte de charge dans l'écoulement des réactifs et 25 destiné à créer des mouvements de recirculations internes, qui vont en combinaison avec les recirculations induites par la chicane (13), conférer à la dite première zone réactionnelle (105) un caractère proche d'un écoulement parfaitement agité.

- Une seconde zone réactionnelle (113) de forme sensiblement annulaire, constituée par l'espace défini par la paroi interne de la deuxième enceinte (103) et la paroi externe d'une 30 troisième enceinte (110). Cette troisième enceinte (110) de forme allongée selon l'axe AA', et sensiblement coaxiale avec les enceintes (102) et (103), comprend une entrée (112) du mélange des réactifs air et vapeur d'eau qui traverse de façon étanche la première enceinte (102) et par voie de conséquence également la seconde enceinte (103), puisque ces deux enceintes possèdent une face commune qui est précisément la face traversée par l'entrée 35 (112).

L'enceinte (110) communique avec le volume annulaire (104) par l'intermédiaire d'une sortie (117) située de préférence à proximité de la face commune des enceintes (102) et (103). Les

L'énergie thermique nécessaire à la réaction de vaporéformage est amenée par les réactifs eux mêmes, c'est à dire les effluents de la réaction d'oxydation partielle issus de la chambre (5) et pénétrant dans la chambre (7) à travers le système poreux (8).

L'ensemble des réactions ayant lieu dans la chambre (5) et dans la chambre (7) constitue un 5 procédé thermiquement équilibré appelé procédé autotherme (ATR).

La figure 3 représente un mode de réalisation préféré de l'invention qui permet de réaliser au mieux l'écoulement de type piston dans la seconde chambre (7), et les échanges thermiques entre les réactifs air et vapeur d'eau, et les effluents de la réaction d'oxydation partielle qui sont réalisés sur une partie de la chambre (7) .

10 Dans ce mode de réalisation du réacteur échangeur (101), on retrouve comme dans la figure 1 une première enceinte cylindrique (102) de forme allongée selon un axe sensiblement horizontal AA', comportant une entrée (109) d'hydrocarbures et une sortie (111) d'effluents de la réaction, c'est à dire de gaz riche en hydrogène.

Cette première enceinte (102) contient une seconde enceinte (103), coaxiale à la première et 15 formant avec elle un volume interne creux de forme sensiblement annulaire (104) permettant le passage des réactifs gazeux, air et vapeur d'eau, depuis leur entrée dans ladite zone annulaire jusqu'à leur mise en contact avec les hydrocarbures entrant par la conduite (109). Cette seconde enceinte comprend une entrée (115) et une sortie (111) qui est confondue avec la sortie déjà mentionnée de la première enceinte (102) du fait que la seconde enceinte (103) est 20 fixée de manière étanche à la première enceinte (102) sur la face opposée à la face contenant l'entrée (115).

La réaction d'oxydation partielle se produit à l'intérieur de l'enceinte (103) qui est elle même divisée en deux zones réactionnelles.

- Une première zone réactionnelle (105) prise dans le sens de l'écoulement des réactifs 25 composée d'un volume interne creux, isolé thermiquement par une épaisseur de calorifuge (106) et possédant à sa sortie ( toujours dans le sens d'écoulement des réactifs) un orifice de diamètre réduit (116) générant une certaine perte de charge dans l'écoulement des réactifs et destiné à créer des mouvements de recirculations internes, qui vont en combinaison avec les recirculations induites par la chicane (13), conférer à la dite première zone réactionnelle (105) 30 un caractère proche d'un écoulement parfaitement agité.

- Une seconde zone réactionnelle (113) de forme sensiblement annulaire, constituée par l'espace défini par la paroi interne de la deuxième enceinte (103) et la paroi externe d'une troisième enceinte (110). Cette troisième enceinte (110) de forme allongée selon l'axe AA', et 35 sensiblement coaxiale avec les enceintes (102) et (103), comprend une entrée (112) du mélange des réactifs air et vapeur d'eau qui traverse de façon étanche la première enceinte (102) et par voie de conséquence également la seconde enceinte (103), puisque ces deux

parois externes de l'enceinte (110) peuvent être calorifugées tout le long de la zone réactionnelle (113).

En revanche les parois internes de l'enceinte (103) ne sont pas calorifugées sur toute la longueur de la zone réactionnelle (113) afin précisément de favoriser les échanges thermiques 5 entre les effluents chauds en provenance de la zone réactionnelle (105) et circulant à l'intérieur du volume (103), et le mélange d'air et de vapeur d'eau en provenance de la tubulaire d'entrée (112) et circulant à l'intérieur du volume (104). Les parois internes de l'enceinte (103) pourront le cas échéant comporter des reliefs destinés à augmenter la surface d'échange.

La troisième enceinte (110) comprend un cylindre creux (108) fixé sur la paroi (118) de la dite 10 enceinte, cette paroi étant celle parallèle et la plus proche de la paroi commune aux enceintes (102) et (103). Ce cylindre creux définit un premier volume (107) communiquant directement avec la tubulure d'entrée (112).

Le cylindre creux (108) est ouvert sur sa face opposée à la paroi (118) et définit avec la paroi interne de l'enceinte (110) un second volume annulaire (114) qui communique lui même avec 15 l'espace annulaire (104) par l'intermédiaire de la tubulure (117). Ainsi le mélange de vapeur d'eau et d'air pénètre dans l'enceinte (107) au moyen de la tubulure d'entrée (112), quitte l'enceinte (107) pour entrer dans le second volume annulaire (114) où il se réchauffe au contact de la paroi de l'enceinte (110). Le mélange de vapeur d'eau et d'air quitte le volume annulaire (114) par la tubulure de sortie (117), et pénètre dans le premier volume annulaire (104) où il se 20 réchauffe à nouveau au contact de la paroi de la zone réactionnelle (113).

A la sortie (115) du second volume annulaire (104), le mélange de vapeur d'eau et d'air entre en contact avec les hydrocarbures provenant de la tubulure (109)

Les réactifs pénètrent dans la première enceinte réactionnelle parfaitement agitée (105) qu'ils quittent par l'orifice (116) de manière à pénétrer dans la seconde zone réactionnelle (113) en 25 écoulement piston, calorifugée sur sa première partie pour assurer une fonction de réacteur adiabatique permettant d'oxyder les hydrocarbures résiduels, puis non calorifugée sur sa seconde partie pour assurer le refroidissement le long des parois des enceintes (103) et (110).

Les effluents réactionnels contenant une majorité d'H<sub>2</sub> et de CO quittent la seconde zone réactionnelle par la tubulure de sortie (111).

30 La figure 4 représente un autre mode de réalisation selon l'invention dans lequel on retrouve la configuration précédemment décrite et illustrée par la figure 3, mais dans laquelle la seconde chambre réactionnelle (113) contient un catalyseur de vaporéformage, soit sous forme d'un lit de particules remplissant totalement ou en partie la dite chambre (113), soit déposé sous forme d'un revêtement le long des parois des enceintes (103) et (110) de la dite zone (113).

enceintes possèdent une face commune qui est précisément la face traversée par l'entrée (112).

L'enceinte (110) communique avec le volume annulaire (104) par l'intermédiaire d'une sortie (117) située de préférence à proximité de la face commune des enceintes (102) et (103). Les

5 parois externes de l'enceinte (110) peuvent être calorifugées tout le long de la zone réactionnelle (113).

En revanche les parois internes de l'enceinte (103) ne sont pas calorifugées sur toute la longueur de la zone réactionnelle (113) afin précisément de favoriser les échanges thermiques entre les effluents chauds en provenance de la zone réactionnelle (105) et circulant à l'intérieur

10 du volume (103), et le mélange d'air et de vapeur d'eau en provenance de la tubulaire d'entrée (112) et circulant à l'intérieur du volume (104). Les parois internes de l'enceinte (103) pourront le cas échéant comporter des reliefs destinés à augmenter la surface d'échange.

La troisième enceinte (110) comprend un cylindre creux (108) fixé sur la paroi (118) de la dite enceinte, cette paroi étant celle parallèle et la plus proche de la paroi commune aux enceintes 15 (102) et (103). Ce cylindre creux définit un premier volume (107) communiquant directement avec la tubulure d'entrée (112).

Le cylindre creux (108) est ouvert sur sa face opposée à la paroi (118) et définit avec la paroi interne de l'enceinte (110) un second volume annulaire (114) qui communique lui même avec l'espace annulaire (104) par l'intermédiaire de la tubulure (117). Ainsi le mélange de vapeur 20 d'eau et d'air pénètre dans l'enceinte (107) au moyen de la tubulure d'entrée (112), quitte l'enceinte (107) pour entrer dans le second volume annulaire (114) où il se réchauffe au contact de la paroi de l'enceinte (110). Le mélange de vapeur d'eau et d'air quitte le volume annulaire (114) par la tubulure de sortie (117), et pénètre dans le premier volume annulaire (104) où il se réchauffe à nouveau au contact de la paroi de la zone réactionnelle (113).

25 A la sortie (115) du second volume annulaire (104), le mélange de vapeur d'eau et d'air entre en contact avec les hydrocarbures provenant de la tubulure (109)

Les réactifs pénètrent dans la première enceinte réactionnelle parfaitement agitée (105) qu'ils quittent par l'orifice (116) de manière à pénétrer dans la seconde zone réactionnelle (113) en écoulement piston, calorifugée sur sa première partie pour assurer une fonction de réacteur 30 adiabatique permettant d'oxyder les hydrocarbures résiduels, puis non calorifugée sur sa seconde partie pour assurer le refroidissement le long des parois des enceintes (103) et (110).

Les effluents réactionnels contenant une majorité d'H<sub>2</sub> et de CO quittent la seconde zone réactionnelle par la tubulure de sortie (111).

La figure 4 représente un autre mode de réalisation selon l'invention dans lequel on retrouve la 35 configuration précédemment décrite et illustrée par la figure 3, mais dans laquelle la seconde chambre réactionnelle (113) contient un catalyseur de vaporéformage, soit sous forme d'un lit

Le réacteur ATR ainsi formé présente une excellente intégration thermique puisque ce sont les réactifs de la réaction de vaporéformage, c'est à dire les effluents de la réaction d'oxydation partielle, qui apportent les calories nécessaires à la dite réaction de vaporéformage.

La figure 5 schématisé un exemple de système de liaison étanche utilisé pour relier l'enveloppe interne (203) à l'enveloppe externe (202) dans le cas où l'enveloppe interne (203) est réalisée en matériau céramique. L'enveloppe interne (203) est maintenue enserrée dans le presse étoupe (205,206,207,208).

Des joints (207) assurent à la fois le maintien de l'enveloppe (203) par rapport à la bride (205) mais également l'étanchéité entre le volume creux (211) et le volume creux annulaire (212). De cette façon, l'enveloppe interne (203) est fixée à l'enveloppe externe (202) par la bride (205).

L'enveloppe externe (202) est isolée thermiquement par une couche de matériau isolant (204) qui peut être par exemple un fibreux à base d'alumine ou un béton réfractaire peu dense.

L'enveloppe externe (202) est fermée par le fond (201) qui permet l'évacuation des effluents de la réaction par la tubulure (213).

La liaison entre la bride (205) et le fond (201) assure l'étanchéité entre l'intérieur et l'extérieur du réacteur par le joint (210).

La figure 6 présente un mode de réalisation préféré du réacteur-échangeur (301) dans lequel l'écoulement de type parfaitement agité est obtenu par la présence d'un tore dans la chambre de combustion qui assure une recirculation importante des gaz de combustion.

Comme dans les cas précédents, on trouve une première enceinte cylindrique (310) protégée thermiquement en interne par du calorifuge (314), de forme allongée selon un axe sensiblement horizontal AA' et qui comporte une sortie (313) des effluents de la réaction, c'est à dire d'un gaz riche en hydrogène.

Cette première enceinte (310) contient une seconde enceinte de forme sensiblement tubulaire (304) coaxiale à la première et formant avec elle un volume interne creux (306 et 307) permettant le passage des effluents de la réaction. Cette seconde enceinte comprend une entrée (312) des réactifs gazeux, air et vapeur d'eau, et est reliée de façon étanche à ladite première enceinte (310).

La seconde enceinte (304) contient une troisième enceinte de forme sensiblement tubulaire (302) coaxiale à la seconde, et formant avec elle un volume interne creux sensiblement annulaire (303) permettant le passage des réactifs gazeux, air et vapeur d'eau, depuis leur entrée dans ladite zone annulaire jusqu'à leur mise en contact avec les hydrocarbures au niveau de la chambre (305).

La troisième enceinte (302) qui peut être calorifugée comme sur la figure 6 comprend une entrée (311) des hydrocarbures et débouche sur la chambre de réaction (305).

de particules remplissant totalement ou en partie la dite chambre (113), soit déposé sous forme d'un revêtement le long des parois des enceintes (103) et (110) de la dite zone (113).

Le réacteur ATR ainsi formé présente une excellente intégration thermique puisque ce sont les réactifs de la réaction de vaporéformage, c'est à dire les effluents de la réaction d'oxydation

5 partielle, qui apportent les calories nécessaires à la dite réaction de vaporéformage.

La figure 5 schématise un exemple de système de liaison étanche utilisé pour relier l'enveloppe interne (203) à l'enveloppe externe (202) dans le cas où l'enveloppe interne (203) est réalisée en matériau céramique. L'enveloppe interne (203) est maintenue enserrée dans le presse étoupe (205,206,207,208).

10 Des joints (207) assurent à la fois le maintien de l'enveloppe (203) par rapport à la bride (205) mais également l'étanchéité entre le volume creux (211) et le volume creux annulaire (212). De cette façon, l'enveloppe interne (203) est fixée à l'enveloppe externe (202) par la bride (205).

L'enveloppe externe (202) est isolée thermiquement par une couche de matériau isolant (204) qui peut être par exemple un fibreux à base d'alumine ou un béton réfractaire peu dense.

15 L'enveloppe externe (202) est fermée par le fond (201) qui permet l'évacuation des effluents de la réaction par la tubulure (213).

La liaison entre la bride (205) et le fond (201) assure l'étanchéité entre l'intérieur et l'extérieur du réacteur par le joint (210).

La figure 6 présente un mode de réalisation préféré du réacteur-échangeur (301) dans lequel

20 l'écoulement de type parfaitement agité est obtenu par la présence d'un tore dans la chambre de combustion qui assure une recirculation importante des gaz de combustion.

Comme dans les cas précédents, on trouve une première enceinte cylindrique (310) protégée thermiquement en interne par du calorifuge (314), de forme allongée selon un axe sensiblement horizontal AA' et qui comporte une sortie (313) des effluents de la réaction, c'est

25 à dire d'un gaz riche en hydrogène.

Cette première enceinte (310) contient une seconde enceinte de forme sensiblement tubulaire (304) coaxiale à la première et formant avec elle un volume interne creux (306 et 307) permettant le passage des effluents de la réaction. Cette seconde enceinte comprend une entrée (312) des réactifs gazeux, air et vapeur d'eau, et est reliée de façon étanche à ladite

30 première enceinte (310).

La seconde enceinte (304) contient une troisième enceinte de forme sensiblement tubulaire (302) coaxiale à la seconde, et formant avec elle un volume interne creux sensiblement annulaire (303) permettant le passage des réactifs gazeux, air et vapeur d'eau, depuis leur

35 entrée dans ladite zone annulaire jusqu'à leur mise en contact avec les hydrocarbures au niveau de la chambre (305).

La réaction d'oxydation partielle se produit à l'intérieur de l'enceinte (310) qui est elle même divisée en deux chambres réactionnelles et une zone d'échange thermique:

- Une première chambre réactionnelle (305) composée d'un volume interne creux de forme sensiblement torique et qui comporte un insert torique (308) afin de générer une 5 recirculation importante des gaz de combustion et conférer à ladite première chambre (305) un caractère proche d'un écoulement parfaitement agité.
- Une seconde chambre réactionnelle (306) de forme sensiblement annulaire constituée par l'espace défini par la paroi interne calorifugée de la première enceinte (310) et la paroi externe également calorifugée de la seconde enceinte (304).
- 10 - Le volume creux ainsi formé est donc entièrement calorifugé afin d'obtenir une chambre sensiblement adiabatique avec un écoulement piston qui assure la destruction des hydrocarbures résiduels.
- Cette seconde chambre (306) est reliée à la première chambre (305) par plusieurs trous 15 (309) dont le nombre et le diamètre sont définis afin d'obtenir une perte de charge suffisante à cet endroit pour qu'au moins 50% des gaz de combustion circulant dans la première chambre (305) y recirculent au sens précédemment donné au terme taux de recirculation.
- Une troisième zone d'échange thermique (307) constituée également par l'espace défini par la paroi interne calorifugée de la première enceinte (310) et la paroi externe de la seconde 20 enceinte (304) sur laquelle l'épaisseur de calorifuge varie suivant la distance parcourue par les effluents de la réaction afin de faire converger progressivement lesdits effluents sur les parois de l'enceinte (304) qui assure la fonction d'échangeur.

Cette réduction progressive d'épaisseur permet de refroidir le gaz de synthèse avant le contact avec l'enceinte tubulaire métallique ou céramique (304) pour éviter la destruction de ladite 25 enceinte par des températures trop importantes en milieu réducteur.

Ainsi, dans ce mode de réalisation et contrairement aux cas précédents, le mélange de vapeur d'eau et d'air circule dans l'enceinte intérieure (304) et les effluents produits par la réaction circulent dans l'enceinte externe.

Le mélange de vapeur d'eau et d'air pénètre dans l'enceinte (304) par l'entrée (312), se 30 réchauffe en circulant le long de la paroi interne de l'enceinte (304) par échange de chaleur avec les effluents réactionnels circulant entre les enceintes (310) et (304), et se mélange avec la charge d'hydrocarbures provenant de l'enceinte (302) dans la première zone réactionnelle (305).

L'édit mélange réagit dans la première chambre réactionnelle (305) de type parfaitement agité 35 puis pénètre dans la seconde chambre réactionnelle de type piston (306) par l'intermédiaire des

La troisième enceinte (302) qui peut être calorifugée comme sur la figure 6 comprend une entrée (311) des hydrocarbures et débouche sur la chambre de réaction (305).

La réaction d'oxydation partielle se produit à l'intérieur de l'enceinte (310) qui est elle même divisée en deux chambres réactionnelles et une zone d'échange thermique:

- 5 - Une première chambre réactionnelle (305) composée d'un volume interne creux de forme sensiblement torique et qui comporte un insert torique (308) afin de générer une recirculation importante des gaz de combustion et conférer à ladite première chambre (305) un caractère proche d'un écoulement parfaitement agité.
- 10 - Une seconde chambre réactionnelle (306) de forme sensiblement annulaire constituée par l'espace défini par la paroi interne calorifugée de la première enceinte (310) et la paroi externe également calorifugée de la seconde enceinte (304).
- Le volume creux ainsi formé est donc entièrement calorifugé afin d'obtenir une chambre sensiblement adiabatique avec un écoulement piston qui assure la destruction des hydrocarbures résiduels.
- 15 - Cette seconde chambre (306) est reliée à la première chambre (305) par plusieurs trous (309) dont le nombre et le diamètre sont définis afin d'obtenir une perte de charge suffisante à cet endroit pour qu'au moins 50% des gaz de combustion circulant dans la première chambre (305) y recirculent au sens précédemment donné au terme taux de recirculation.
- 20 - Une troisième zone d'échange thermique (307) constituée également par l'espace défini par la paroi interne calorifugée de la première enceinte (310) et la paroi externe de la seconde enceinte (304) sur laquelle l'épaisseur de calorifuge varie suivant la distance parcourue par les effluents de la réaction afin de faire converger progressivement lesdits effluents sur les parois de l'enceinte (304) qui assure la fonction d'échangeur.
- 25 - Cette réduction progressive d'épaisseur permet de refroidir le gaz de synthèse avant le contact avec l'enceinte tubulaire métallique ou céramique (304) pour éviter la destruction de ladite enceinte par des températures trop importantes en milieu réducteur.

Ainsi, dans ce mode de réalisation et contrairement aux cas précédents, le mélange de vapeur d'eau et d'air circule dans l'enceinte interne (304) et les effluents produits par la réaction

30 - circulent dans l'enceinte externe.

Le mélange de vapeur d'eau et d'air pénètre dans l'enceinte (304) par l'entrée (312), se réchauffe en circulant le long de la paroi interne de l'enceinte (304) par échange de chaleur avec les effluents réactionnels circulant entre les enceintes (310) et (304), et se mélange avec la charge d'hydrocarbures provenant de l'enceinte (302) dans la première zone réactionnelle

35 - (305).

trous (309). Les effluents réactionnels ainsi formés se refroidissent dans la zone d'échange (307) au contact de la paroi de l'enceinte (304) puis sont évacuées par la sortie (313).

Exemple 1 (comparatif) :

L'exemple comparatif ci dessous permet de comparer sur une charge typique d'oxydation

5 partielle les performances d'un réacteur de POX traditionnel, c'est à dire fonctionnant à relativement basse température, avec une intégration thermique peu poussée, avec celles d'un réacteur - échangeur selon l'invention.

Le gaz de synthèse produit contient un mélange H<sub>2</sub> + CO qui peut être envoyé en l'état à une pile SOFC si la charge de départ est très peu soufrée.

10 L'H<sub>2</sub> ainsi obtenu est utilisé pour l'alimentation d'une pile à combustible de type à oxyde solide (SOFC) d'une puissance de 10 kW.

Un réacteur de POX traditionnel ayant un volume de zone réactionnel de 13 litres est alimenté par une charge de butane et un mélange de vapeur d'eau et d'air.

Le butane est préchauffé dans un échangeur externe à 450°C en utilisant comme fluide chaud

15 les effluents de la réaction d'oxydation partielle.

La température de préchauffage est fixée à 450°C pour limiter les risques de craquage du combustible et pour permettre l'utilisation d'un échangeur charge effluent standard. Le débit de vapeur d'eau est limité pour augmenter l'efficacité du réacteur tout en limitant la formation de suies. Le rapport molaire H<sub>2</sub>O/ C est donc fixé à 0,2 .

20 Le débit d'air est fixé pour atteindre 1200°C dans le réacteur, et il correspond à un rapport air injecté/ air stœchiométrique de 0,358.

La température de préchauffage de l'air et de la vapeur d'eau est fixée à 450°C. Ce préchauffage est réalisé au moyen d'un échangeur externe utilisant la chaleur des effluents de la réaction de POX.

25 Le temps de séjour global dans la zone réactionnelle (chambre de type parfaitement agité plus chambre en écoulement piston) est de 1 seconde.

Avec un tel dimensionnement, les calculs effectués au moyen des logiciels commerciaux Chemkin et PROII montrent que l'efficacité du réacteur est de 44%.

30 Cette efficacité est définie comme le rapport du PCI de l'effluent de la réaction de POX multiplié par le débit d'H<sub>2</sub> produit, sur le PCI de la charge entrante multiplié par le débit de charge entrante .

Le rendement en hydrocarbures totaux est de 13%, dont 9% de méthane .

La quantité de suies en sortie du réacteur est de 0,2 % poids.

L'édit mélange réagit dans la première chambre réactionnelle (305) de type parfaitement agité puis pénètre dans la seconde chambre réactionnelle de type piston (306) par l'intermédiaire des trous (309). Les effluents réactionnels ainsi formés se refroidissent dans la zone d'échange (307) au contact de la paroi de l'enceinte (304) puis sont évacuées par la sortie (313).

5 Exemple 1 (comparatif) :

L'exemple comparatif ci dessous permet de comparer sur une charge typique d'oxydation partielle les performances d'un réacteur de POX traditionnel, c'est à dire fonctionnant à relativement basse température, avec une intégration thermique peu poussée, avec celles d'un réacteur - échangeur selon l'invention.

10 Le gaz de synthèse produit contient un mélange H<sub>2</sub> + CO qui peut être envoyé en l'état à une pile SOFC si la charge de départ est très peu soufrée.

L'H<sub>2</sub> ainsi obtenu est utilisé pour l'alimentation d'une pile à combustible de type à oxyde solide (SOFC) d'une puissance de 10 kW.

15 Un réacteur de POX traditionnel ayant un volume de zone réactionnel de 13 litres est alimenté par une charge de butane et un mélange de vapeur d'eau et d'air.

Le butane est préchauffé dans un échangeur externe à 450°C en utilisant comme fluide chaud les effluents de la réaction d'oxydation partielle.

20 La température de préchauffage est fixée à 450°C pour limiter les risques de craquage du combustible et pour permettre l'utilisation d'un échangeur charge effluent standard. Le débit de vapeur d'eau est limité pour augmenter l'efficacité du réacteur tout en limitant la formation de suies. Le rapport molaire H<sub>2</sub>O/ C est donc fixé à 0,2 .

Le débit d'air est fixé pour atteindre 1200°C dans le réacteur, et il correspond à un rapport air injecté/ air stœchiométrique de 0,358.

25 La température de préchauffage de l'air et de la vapeur d'eau est fixée à 450°C. Ce préchauffage est réalisé au moyen d'un échangeur externe utilisant la chaleur des effluents de la réaction de POX.

Le temps de séjour global dans la zone réactionnelle (chambre de type parfaitement agité plus chambre en écoulement piston) est de 1 seconde.

30 Avec un tel dimensionnement, les calculs effectués au moyen des logiciels commerciaux Chemkin et PROII montrent que l'efficacité du réacteur est de 44%.

Cette efficacité est définie comme le rapport du PCI de l'effluent de la réaction de POX multiplié par le débit d'H<sub>2</sub> produit, sur le PCI de la charge entrante multiplié par le débit de charge entrante .

Le rendement en hydrocarbures totaux est de 13%, dont 9% de méthane .

Exemple 2 (selon l'invention) :

Un réacteur-échangeur selon la figure 6 de la présente invention est alimenté par les mêmes quantités de butane d'une part, et par un mélange d'air et de vapeur d'eau d'autre part. Le butane est préchauffé à 450°C dans le même échangeur externe que dans l'exemple 5 précédent.

Le rapport molaire H<sub>2</sub>O/C est fixé comme dans l'exemple précédent à 0,2.

La température de préchauffage de l'air et de la vapeur d'eau résulte d'un échange de chaleur avec les effluents de la zone réactionnelle selon le schéma de la figure 6.

Le débit d'air entrant par la tubulure (312), est fixé de manière à atteindre une température de 10 1600°C dans la première chambre réactionnelle (305), et le rapport entre le débit d'air entrant et le débit d'air stoechiométrique est de 0,34.

L'échange thermique entre les effluents de la réaction et le mélange d'air et de vapeur d'eau ayant lieu sur l'ensemble du trajet (304), (305), (306), (307), le mélange air vapeur d'eau arrive dans la première chambre (305) à une température de 1250°C.

15 Le temps de séjour global dans la première chambre réactionnelle est de 0,8 seconde et le temps de séjour dans la seconde chambre réactionnelle est de 0,2 seconde

Un tore (308) combiné avec le rétrécissement de la chambre (305) au niveau de l'arrivée de la charge favorise la recirculation de la charge et des effluents dans la première chambre.

Le taux de recirculation est d'environ 80 %.

20 Les calculs effectués sur les logiciels Chemkin et PROII donnent une efficacité du réacteur calculée de la même manière que précédemment de 71 %.

Le rendement en hydrocarbures totaux (méthane inclus) est très faible, soit inférieur à 0,5%. La quantité de suies en sortie du réacteur est de 100 ppm (partie poids par million).

25 Ces excellents résultats sont à mettre au compte de l'effet combiné de l'hydrodynamique assurant une première chambre adiabatique parfaitement agitée et une seconde chambre adiabatique piston, associé à l'augmentation de température dans la première chambre réactionnelle qui est elle même rendue possible par un niveau plus élevé de préchauffe du mélange d'air et de vapeur d'eau.

30 L'augmentation de température dans la première chambre réactionnelle permet de fonctionner en combustion sans front de flamme et contribue directement à la diminution de la quantité de suies formées.

De plus, contrairement au cas selon l'état de l'art, le temps de séjour dans la zone réactionnelle, et plus particulièrement dans la seconde chambre réactionnelle faisant l'objet des échanges thermiques, pourrait être significativement réduit sans effet majeur sur la formation

La quantité de suies en sortie du réacteur est de 0,2 % poids.

Exemple 2 (selon l'invention) :

Un réacteur-échangeur selon la figure 6 de la présente invention est alimenté par les mêmes quantités de butane d'une part, et par un mélange d'air et de vapeur d'eau d'autre part. Le

5 butane est préchauffé à 450°C dans le même échangeur externe que dans l'exemple précédent.

Le rapport molaire H<sub>2</sub>O/C est fixé comme dans l'exemple précédent à 0,2.

La température de préchauffage de l'air et de la vapeur d'eau résulte d'un échange de chaleur avec les effluents de la zone réactionnelle selon le schéma de la figure 6.

10 Le débit d'air entrant par la tubulure (312), est fixé de manière à atteindre une température de 1600°C dans la première chambre réactionnelle (305), et le rapport entre le débit d'air entrant et le débit d'air stoechiométrique est de 0,34.

L'échange thermique entre les effluents de la réaction et le mélange d'air et de vapeur d'eau ayant lieu sur l'ensemble du trajet (304), (305), (306), (307), le mélange air vapeur d'eau arrive 15 dans la première chambre (305) à une température de 1250°C.

Le temps de séjour global dans la première chambre réactionnelle est de 0,8 seconde et le temps de séjour dans la seconde chambre réactionnelle est de 0,2 seconde

Un tore (308) combiné avec le rétrécissement de la chambre (305) au niveau de l'arrivée de la charge favorise la recirculation de la charge et des effluents dans la première chambre.

20 Le taux de recirculation est d'environ 80 %.

Les calculs effectués sur les logiciels Chemkin et PROII donnent une efficacité du réacteur calculée de la même manière que précédemment de 71 %.

Le rendement en hydrocarbures totaux (méthane inclus) est très faible, soit inférieur à 0,5%.

La quantité de suies en sortie du réacteur est de 100 ppm (partie poids par million).

25 Ces excellents résultats sont à mettre au compte de l'effet combiné de l'hydrodynamique assurant une première chambre adiabatique parfaitement agitée et une seconde chambre adiabatique piston, associé à l'augmentation de température dans la première chambre réactionnelle qui est elle même rendue possible par un niveau plus élevé de préchauffe du mélange d'air et de vapeur d'eau.

30 L'augmentation de température dans la première chambre réactionnelle permet de fonctionner en combustion sans front de flamme et contribue directement à la diminution de la quantité de suies formées.

De plus, contrairement au cas selon l'état de l'art, le temps de séjour dans la zone réactionnelle, et plus particulièrement dans la seconde chambre réactionnelle faisant l'objet des

de suies et le rendement en méthane, ce qui se traduirait par une diminution de l'encombrement du réacteur.

Par exemple, si l'on considère un temps de séjour de la première et de la seconde chambre réduit à 0,2 seconde par rapport au temps de séjour global d'1 seconde correspondant à

5 l'exemple, le volume réactionnel serait donc réduit d'un facteur 5 L'efficacité du réacteur resterait inchangé, car cette efficacité résulte essentiellement du niveau de température atteint dans la première chambre.

Le rendement en hydrocarbures resterait inférieur à 0,5 %, et la quantité de suies en sortie de réacteur serait légèrement augmentée pour passer à 150 ppm, du fait de la moindre oxydation

10 de ces dernières.

échanges thermiques, pourrait être significativement réduit sans effet majeur sur la formation de suies et le rendement en méthane, ce qui se traduirait par une diminution de l'encombrement du réacteur.

Par exemple, si l'on considère un temps de séjour de la première et de la seconde chambre 5 réduit à 0,2 seconde par rapport au temps de séjour global d'1 seconde correspondant à l'exemple, le volume réactionnel serait donc réduit d'un facteur 5 L'efficacité du réacteur resterait inchangé, car cette efficacité résulte essentiellement du niveau de température atteint dans la première chambre.

Le rendement en hydrocarbures resterait inférieur à 0,5 %, et la quantité de suies en sortie de 10 réacteur serait légèrement augmentée pour passer à 150 ppm, du fait de la moindre oxydation de ces dernières.

REVENDICATIONS

1. Réacteur d'oxydation partielle comprenant une enveloppe allongée selon un axe d'orientation quelconque, des moyens (12) d'alimentation en un gaz préchauffé contenant de l'oxygène et éventuellement de la vapeur d'eau, des moyens (9) d'alimentation en une charge hydrocarbonée, et des moyens (11) d'évacuation d'un effluent riche en hydrogène, caractérisé en ce qu'il comporte en combinaison une première chambre interne (5) à l'intérieur de laquelle s'effectue une réaction d'oxydation partielle sensiblement isotherme, connectée aux moyens d'alimentation (9) en la charge hydrocarbonée, et aux moyens (12) d'alimentation en gaz préchauffé, le dit réacteur comprenant des moyens de mise en turbulence des gaz adaptés à créer un écoulement de type parfaitement agité, des moyens de communication (8) de la première chambre (5) vers une deuxième chambre (7) de volume approprié à réaliser un écoulement piston, les moyens de communication (8) comprenant au moins un orifice, et la seconde chambre (7) échangeant de la chaleur de manière indirecte sur au moins une partie de sa longueur avec les moyens (12) d'alimentation en le dit gaz ainsi préchauffé, la deuxième chambre étant connectée aux dits moyens d'évacuation (11) de l'effluent riche en hydrogène.
2. Réacteur selon la revendication 1 dans lequel les moyens d'alimentation (12) en gaz comprennent une enceinte annulaire sensiblement coaxial avec l'enveloppe du réacteur, et la deuxième chambre (7) étant sensiblement coaxiale avec la dite enveloppe.
3. Réacteur selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel la deuxième chambre (7) comprend une première zone sensiblement isotherme en communication avec les moyens de communication (8), et une deuxième zone qui échange de la chaleur avec les moyens (12) d'alimentation en le gaz contenant de l'oxygène.
4. Réacteur selon la revendication 3 dans lequel la première zone de la deuxième chambre (7) contient un catalyseur de vaporéformage.
5. Réacteur selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel la deuxième chambre est réalisée dans un matériau de type céramique, ou dans un matériau métallique éventuellement revêtu du côté du fluide chaud par un matériau céramique poreux ou non poreux.
6. Réacteur selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel les moyens de mise en turbulence des gaz contenus dans la première chambre sont choisis dans le groupe formé par un tore de recirculation interne des gaz, une chicane, et un dispositif d'injection séparée et sensiblement à contre-courant de la charge et du gaz contenant de l'oxygène.
7. Réacteur selon l'une des revendications 2 à 6 dans lequel la première chambre (5) et la deuxième chambre (7) sont sensiblement coaxiales avec l'enveloppe du réacteur, et dans

REVENDICATIONS

1. Réacteur d'oxydation partielle comprenant une enveloppe allongée selon un axe d'orientation quelconque, des moyens (12) d'alimentation en un gaz préchauffé contenant de l'oxygène et éventuellement de la vapeur d'eau, des moyens (9) d'alimentation en une charge hydrocarbonée, et des moyens (11) d'évacuation d'un effluent riche en hydrogène, caractérisé en ce qu'il comporte en combinaison une première chambre interne (5) à l'intérieur de laquelle s'effectue une réaction d'oxydation partielle sensiblement isotherme, connectée aux moyens d'alimentation (9) en la charge hydrocarbonée, et aux moyens (12) d'alimentation en gaz préchauffé, le dit réacteur comprenant des moyens de mise en turbulence des gaz adaptés à créer un écoulement de type parfaitement agité, des moyens de communication (8) de la première chambre (5) vers une deuxième chambre (7) de volume approprié à réaliser un écoulement piston, les moyens de communication (8) comprenant au moins un orifice, et la seconde chambre (7) échangeant de la chaleur de manière indirecte sur au moins une partie de sa longueur avec les moyens (12) d'alimentation en le dit gaz ainsi préchauffé, la deuxième chambre étant connectée aux dits moyens d'évacuation (11) de l'effluent riche en hydrogène.
2. Réacteur selon la revendication 1 dans lequel les moyens d'alimentation (12) en gaz comprennent une enceinte annulaire sensiblement coaxial avec l'enveloppe du réacteur, et la deuxième chambre (7) étant sensiblement coaxiale avec la dite enveloppe.
3. Réacteur selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel la deuxième chambre (7) comprend une première zone sensiblement adiabatique en communication avec les moyens de communication (8), et une deuxième zone qui échange de la chaleur avec les moyens (12) d'alimentation en le gaz contenant de l'oxygène.
- 25 4. Réacteur selon la revendication 3 dans lequel la première zone de la deuxième chambre (7) contient un catalyseur de vaporéformage.
5. Réacteur selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel la deuxième chambre est réalisée dans un matériau de type céramique, ou dans un matériau métallique éventuellement revêtu du côté du fluide chaud par un matériau céramique poreux ou non poreux.
- 30 6. Réacteur selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel les moyens de mise en turbulence des gaz à l'intérieur de la première chambre (5) sont choisis parmi le groupe formé par un tore de recirculation interne des gaz, une chicane, et un dispositif d'injection séparée et sensiblement à contre-courant de la charge d'une part et du gaz contenant de l'oxygène d'autre part.

lequel l'enceinte annulaire des moyens d'alimentation en gaz entoure la première chambre (5) et la deuxième chambre (7).

8. Procédé de production d'un effluent riche en hydrogène à partir d'une charge contenant des hydrocarbures, un alcool ou une huile ex biomasse, et utilisant un réacteur selon l'une des 5 revendications 1 à 7
9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel le gaz contenant de l'oxygène est dans un rapport massique par rapport à l'oxygène stœchiométrique compris entre 0,1 et 0,6, et dans lequel le taux de recyclage dans la première chambre est au moins égal à 25 % et de préférence supérieur à 50 %.
10. Procédé selon l'une des revendications 8 à 9 dans lequel le dit gaz est préchauffé à une température compris entre 800 °C et 1400°C par échange indirect de chaleur avec l'effluent circulant dans la deuxième chambre
11. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10 dans lequel la température de la première chambre et éventuellement la température de la première zone de la deuxième chambre 15 sont compris entre 1100°C et 1800°C et préférentiellement entre 1400°C et 1650°C.
12. Procédé selon l'une des revendications 8 à 11 dans lequel le rapport molaire H<sub>2</sub>O/ C dans lequel C désigne la quantité de carbone contenu dans la charge d'hydrocarbures, est compris entre 0 et 2 et préférentiellement entre 0,2 et 0,8.
13. Procédé selon l'une des revendications 8 à 12 dans lequel on réalise l'allumage à froid en 20 injectant un hydrocarbure gazeux dans l'alimentation en gaz contenant de l'oxygène, et en réalisant l'ignition du mélange obtenu en amont de la première chambre.
14. Procédé selon l'une des revendications 8 à 13 dans lequel les temps de séjour dans la première et dans la deuxième chambre sont compris entre 50 ms et 1 seconde.

7. Réacteur selon l'une des revendications 2 à 6 dans lequel la première chambre (5) et la deuxième chambre (7) sont sensiblement coaxiales avec l'enveloppe du réacteur, et dans lequel l'enceinte annulaire des moyens d'alimentation en gaz entoure la première chambre (5) et la deuxième chambre (7).
- 5 8. Procédé de production d'un effluent riche en hydrogène à partir d'une charge contenant des hydrocarbures, un alcool ou une huile ex biomasse, et utilisant un réacteur selon l'une des revendications 1 à 7
9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel le gaz contenant de l'oxygène est dans un rapport massique par rapport à l'oxygène stœchiométrique compris entre 0,1 et 0,6, et dans 10 lequel le taux de recyclage dans la première chambre est au moins égal à 25 % et de préférence supérieur à 50 %.
10. Procédé selon l'une des revendications 8 à 9 dans lequel le dit gaz est préchauffé à une température compris entre 800 °C et 1400°C par échange indirect de chaleur avec l'effluent circulant dans la deuxième chambre
- 15 11. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10 dans lequel la température de la première chambre et éventuellement la température de la première zone de la deuxième chambre sont compris entre 1100°C et 1800°C et préférentiellement entre 1400°C et 1650°C.
12. Procédé selon l'une des revendications 8 à 11 dans lequel le rapport molaire H<sub>2</sub>O/ C dans lequel C désigne la quantité de carbone contenu dans la charge d'hydrocarbures, est 20 compris entre 0 et 2 et préférentiellement entre 0,2 et 0,8.
13. Procédé selon l'une des revendications 8 à 12 dans lequel on réalise l'allumage à froid en injectant un hydrocarbure gazeux dans l'alimentation en gaz contenant de l'oxygène, et en réalisant l'ignition du mélange obtenu en amont de la première chambre.
14. Procédé selon l'une des revendications 8 à 13 dans lequel les temps de séjour dans la 25 première et dans la deuxième chambre sont compris entre 50 ms et 1 seconde.

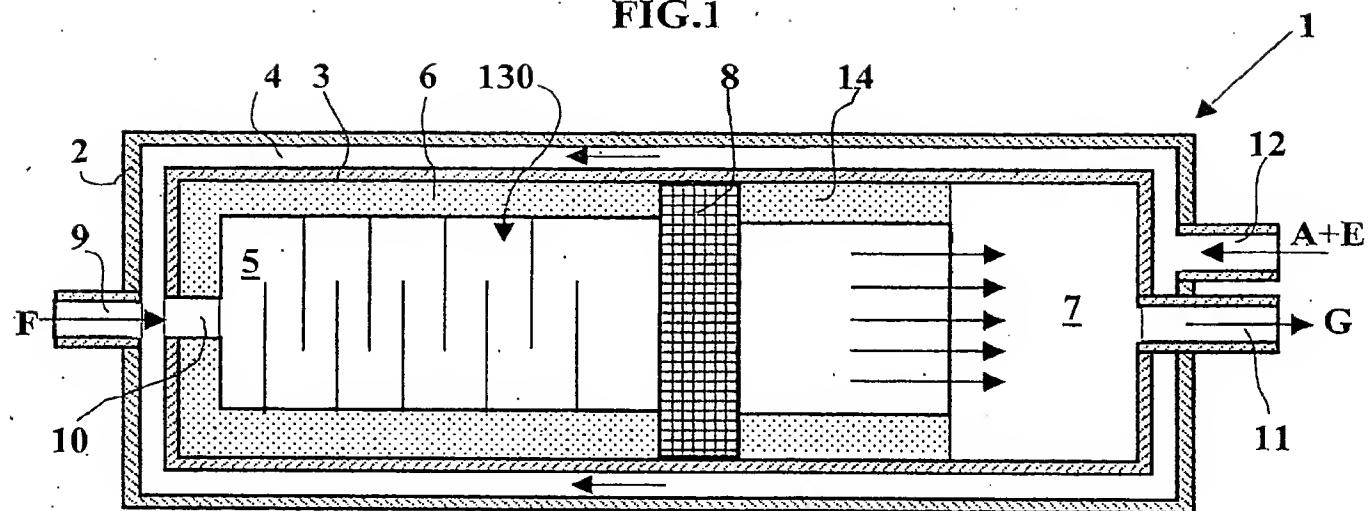
1/3  
FIG.1

FIG.2

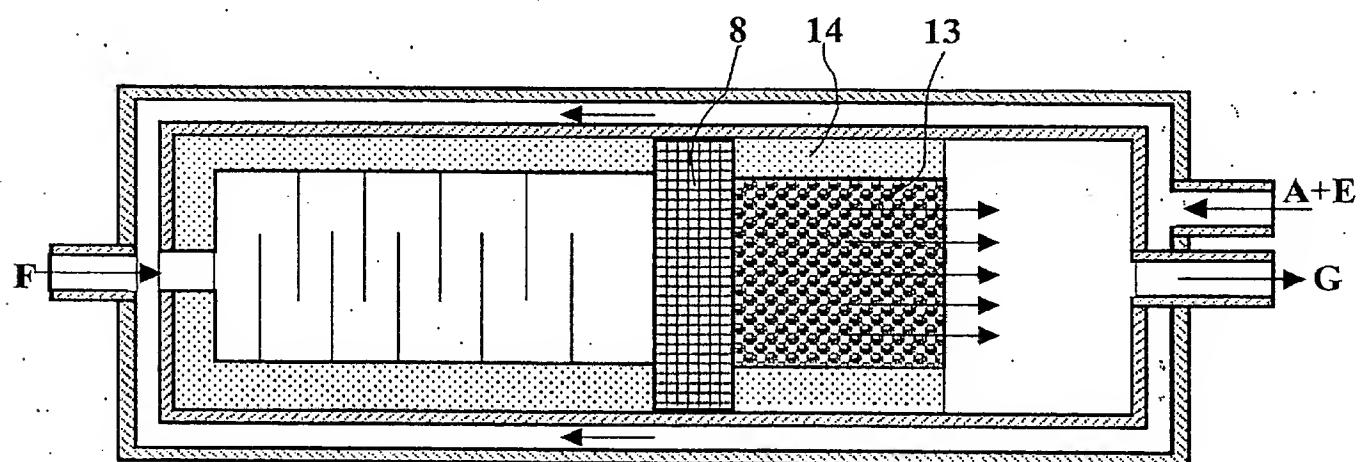


FIG.3

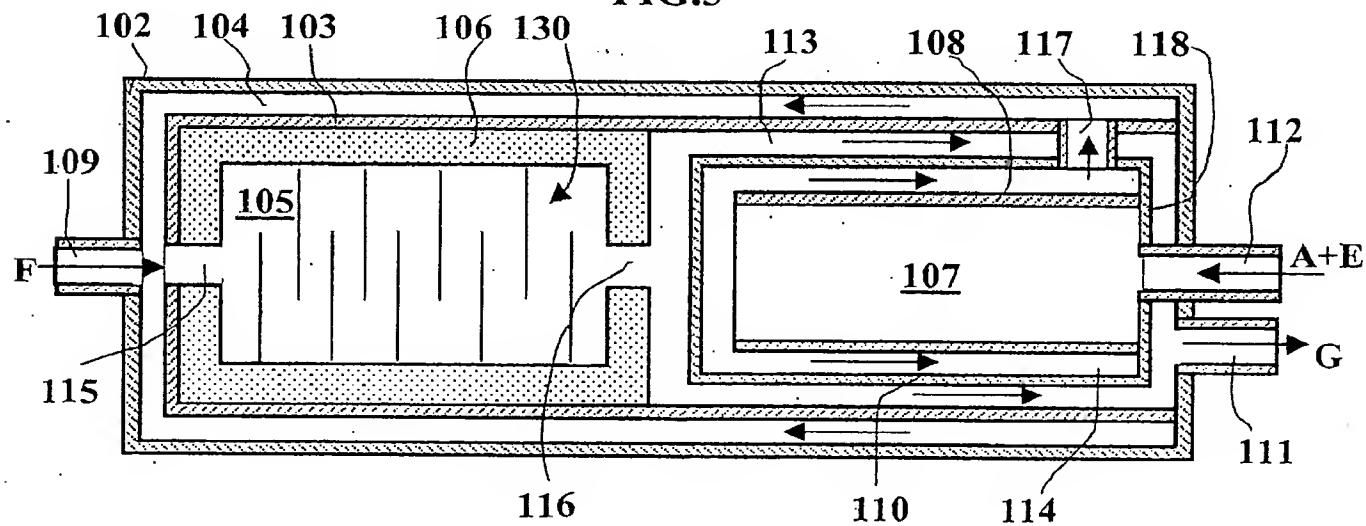


FIG.4

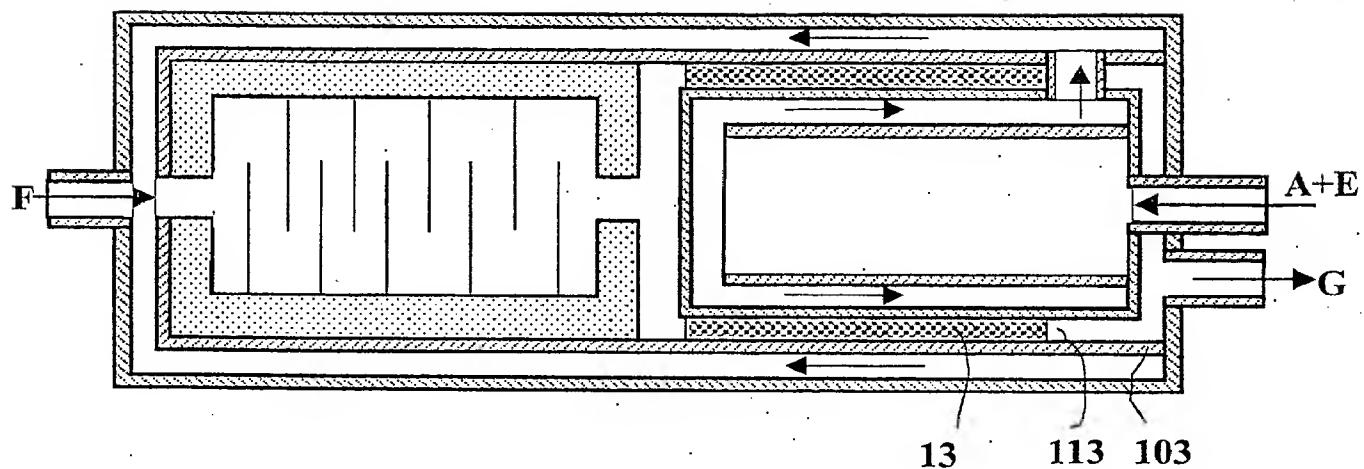


FIG.5

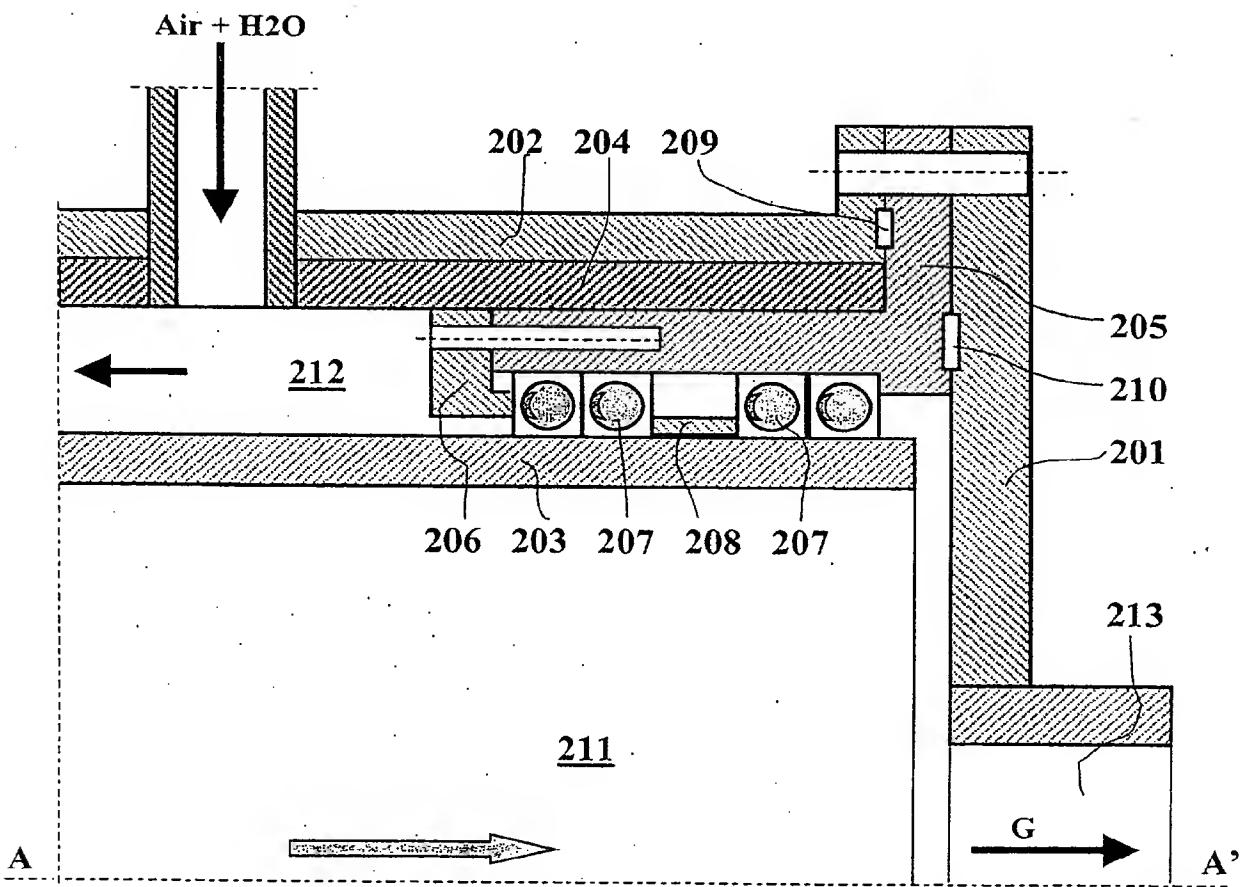
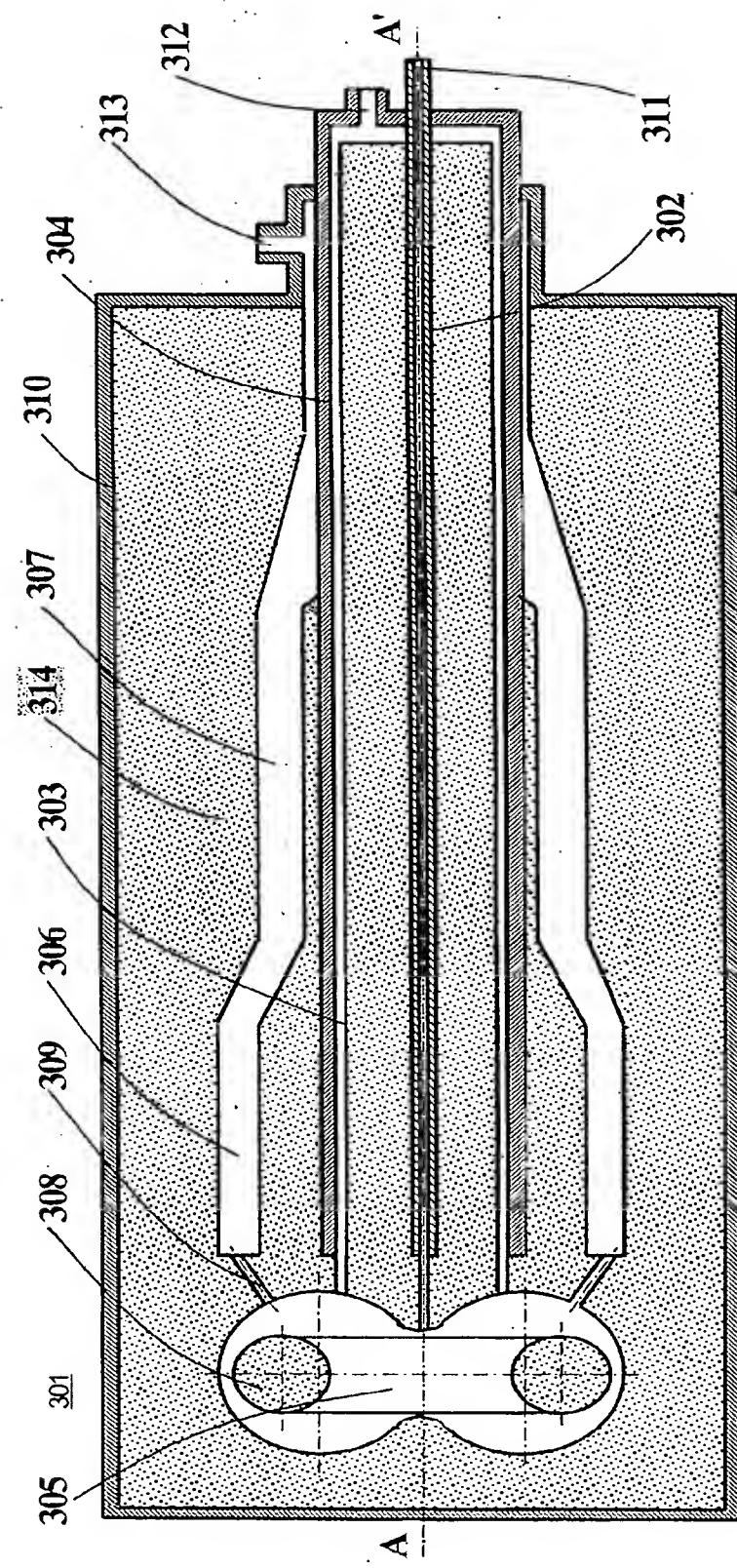


FIG. 6



## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

## DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270501

INV

Vos références pour ce dossier (facultatif)	PC/CS
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0300751
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)	
NOUVEAU REACTEUR D'OXYDATION PARTIELLE	
LE(S) DEMANDEUR(S) :	
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :	
<b>1</b> Nom NOUGIER Prénoms Luc Adresse Rue 31 Côte de l'Hormet Code postal et ville 69110 SAINTE FOY LES LYON, FRANCE Société d'appartenance (facultatif)	
<b>2</b> Nom BERTHOLIN Prénoms Stéphane Adresse Rue 173 rue du 4 Août Code postal et ville 69100 VILLEURBANNE, FRANCE Société d'appartenance (facultatif)	
<b>3</b> Nom NASTOLL Prénoms Willy Adresse Rue 12 Chemin de Matras Code postal et ville 38370 LES ROCHES DE CONDRIEU, FRANCE Société d'appartenance (facultatif)	
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivie du nombre de pages.	
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> <b>(Nom et qualité du signataire)</b>	
 INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Département Brevets Alfred EL MALAKHI Chef du Département	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
 Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.